PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

No. 13. 1. Juli 1910. Redaktionsschluß für No. 14 am 4. Juli 1910. 11. Jahrgang.

INHALT:

Originalmitteilungen:

P. Zeeman u. B. Winawer, Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien im Zusammenhange mit dem Spektrum der Sonnenflecken. I. S. 553.

E. Goldstein, Über die Darstellung der Grundspektra von Kalium, Rubidium und Cäsium. S. 560.

J. Koenigsberger u. K. Küpferer, Über einen Zusammenhang zwischen Bandenspektrum und chemischer Dissoziation. S. 568.

G. Jaffé, Über den photoelektrischen Effekt an Zink in Hexan. S. 571.

O. Lehmann, Pseudoisotropie und Schillerfarben bei flüssigen Kristallen. S. 575.

V. Varičak, Die Reflexion des Lichtes an bewegten Spiegeln. S. 586.

W. Meißner, Ausgleichsformeln für Beobachtungen in gleichen Intervallen. S. 587.

H. Rein, Der radiotelegraphische Gleichstrom-Tonsender. S. 591.

W. Budig, Ein Spritzkollektor mit kurzer praktischer Ladezeit. S. 596.

V. Dvořák, Über den Neyreneufschen Versuch für die Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe und seine Verwendung. Nachtrag. S. 598.

H. Wehner, Zur Frage der Westwanderung seismischer und vulkanischer Aktivität. S. 599.

E. Mach, Die Leitgedanken meiner naturwissenschaftlichen Erkenntnislehre und ihre Aufnahme durch die Zeitgenossen. S. 597.

Besprechungen:

H. Freundlich, Kapillarchemie. S. 607.

Le Comte de Baillehache, Elektrische Einheiten. S. 608.

W. Nernst, Theoretische Chemie. S. 608.

Chr. Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. S. 608.

Personalien. S. 608.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien im Zusammenhange mit dem Spektrum der Sonnenflecken.
(De magnetische splitsing van absorptielijnen in verband met het spektrum der zonnevlekken.)

(Erste Mitteilung.)

Von P. Zeeman und B. Winawer.

1. Infolge des innigen Zusammenhanges zwischen Emission und Absorption besteht, in enger Übereinstimmung mit der magnetischen Trennung von Emissionslinien, eine magnetische Teilung von Absorptionslinien. Die dunklen Linien, welche in einem kontinuierlichen Spektrum erscheinen, wenn ein Strahlenbündel weißen Lichtes durch eine absorbierende Flamme hindurchgeht, werden unter dem Einflusse magnetischer Kräfte in genau derselben Weise zerlegt und polarisiert wie die Emissionslinien. Daß eine solche Übereinstimmung zwischen Emission und Absorption besteht, hat der eine von uns bereits bei einigen der ersten Versuche über den Gegenstand dargetan. Seither haben unsere Kenntnisse von den Emissionsspektren unter magnetischem Einflusse eine beträchtliche Erweiterung erfahren. Dagegen hat das experimentelle Studium des inversen Effektes, nämlich der magnetischen Teilung von Absorptionslinien, weniger Fortschritte gemacht.

Nach den ersten Versuchen des Erstgenannten von uns haben König[1]) und Cotton[2]) die Änderung von Absorptionslinien in einem Magnetfelde untersucht; Righi[1]) hat eine ausführliche Untersuchung über den Gegenstand angestellt, auf die wir weiterhin noch zurückzukommen haben werden. Diese Arbeit enthält die einzige Untersuchung über den magnetischen Effekt in einer gegen die Kraftlinien geneigten Richtung. In engem Zusammenhange mit unserem Gegenstande stehen schließlich einige Beobachtungen von Lodge und Davies[2]) über den Einfluß eines Magnetfeldes auf Flammen, die „umgekehrte" Linien aussenden.

Die Betrachtung des inversen Effektes bildet die Grundlage der magneto-optischen Theorien von Voigt[3]); auch Lorentz[4]) hat ihn bei seiner Untersuchung über die magnetische Trennung in einer gegen die Kraftlinien geneigten Richtung berücksichtigt.

Die Theorie führt zu verschiedenen Punkten, die experimentell nachgeprüft werden können. Der inverse Effekt ist für die Physik der Sonne von größtem Interesse geworden, seit Hale[5]) die Entdeckung gemacht hat, daß die dunklen Linien im Spektrum der Sonnenflecken die charakteristischen Erscheinungen der magnetischen Trennung aufweisen.

1) König, Wied. Ann. **62**, 240, 1897.
2) Cotton, Éclair. Électr., 5. und 26. März 1898.

1) Righi, Sul fenomeno di Zeeman nel caso generale d'un raggio luminoso comunque inclinato sulla direzione della forza magnetica. Mem. di Bologna, 17. Dez. 1899.
2) Lodge u. Davies, Proc. Roy. Soc. **61**, 413, 1897.
3) W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, Kapitel 4, sowie die dort angeführten Arbeiten.
4) H. A. Lorentz, Amsterdam Proc. **12**, 321, 1909.
5) G. E. Hale, On the probable existence of a magnetic field in sunspots. Contributions from the Mount Wilson Solar Observatory, Nr. 30, 1908.

Die Versuche, über die wir in der vorliegenden Mitteilung berichten wollen, betreffen die Spaltung der Natriumlinien D_1 und D_2. Einige unserer Ergebnisse kann man bereits in den Arbeiten der genannten Forscher finden. Für den Zweck einer zusammenhängenden Darstellung des Gegenstandes erschien es notwendig, diese Ergebnisse nicht auszuschließen.

Die nunmehr festgestellten Tatsachen scheinen in Verbindung mit früheren Ergebnissen einen gewissen Wert für die Erklärung von Eigentümlichkeiten zu besitzen, die an Sonnenfleckenspektren beobachtet worden sind. Einige Beispiele werden weiter unten angeführt werden.

2. Die Art und das Größenverhältnis der magnetischen Trennung der Emissionslinien des Natriums, D_1 und D_2, sind in Fig. 1 dargestellt.

Fig. 1.

a gibt die Beobachtungen für den Fall wieder, daß die Gesichtslinie senkrecht zur Richtung des Magnetfeldes steht, *b* für den Fall, daß sie zur Feldrichtung parallel ist.

In einem schwachen Magnetfelde zeigt D_2 bei Betrachtung senkrecht zur Feldrichtung den Triplettypus, bei Beobachtung parallel zu den Kraftlinien den Duplettypus. D_1 scheint in beiden Hauptrichtungen ein Duplett zu zeigen.

Die von Hale untersuchten Fraunhoferschen Linien in den Spektren der Sonnenflecken sind entweder verbreitert, oder in (oftmals unvollkommen aufgelöste Quartetts) Dupletts, oder in Tripletts verwandelt. Die Auflösungen, welche der Natriumdampf zeigt, sind daher gerade die Typen, die für die Astrophysik von besonderer Bedeutung sind. Dieser Umstand, sowie die Leichtigkeit, mit der sich Natriumdampf im Magnetfelde herstellen läßt, veranlaßten uns, unsere Versuche mit dieser Substanz zu beginnen.

3. Die Deutung des inversen Effektes ist mit Hilfe des bekannten Gesetzes der Resonanz leicht verständlich. Wenn wir in einer Flamme unter dem Einflusse eines Magnetfeldes drei freie Schwingungsperioden haben, so dürfen wir erwarten, daß einfallendem weißen Lichte Schwingungen eben dieser drei Perioden entzogen werden. Die Absorption ist eine selektive mit der Eigentümlichkeit, daß die Selektivität nicht nur die Periode, sondern auch die Schwingungsrichtung umfaßt. Betrachten wir beispielsweise die mittlere Komponente eines Tripletts, die im Emissionsspektrum von Schwingungen parallel zur Feldrichtung herrührt. Von auffallendem weißen Licht werden nur solche Schwingungen absorbiert, die sowohl hinsichtlich ihrer Periode als auch hinsichtlich ihrer Schwingungsrichtung mit der mittleren Komponente übereinstimmen. Schwingungen, die senkrecht zur Feldrichtung verlaufen, auch wenn sie von der Periode der unveränderten Linie sind, gehen fast unbehindert hindurch.

Dagegen wird weißes Licht solcher Perioden, die mit denen der äußeren Komponenten übereinstimmen, nur seiner vertikalen Bestandteile beraubt.

Nach diesen überaus einfachen Betrachtungen ist es klar, was wir unter den Versuchsbedingungen an weißem Lichte zu beobachten erwarten dürfen. Die Versuchsanordnung war die folgende: Weißes Licht vom glühenden positiven Pole einer Bogenlampe geht durch eine Natriumflamme hindurch, die zwischen den Polen eines Du Boisschen Elektromagnets angeordnet ist. Dieses Licht wird mittels eines stigmatischen Spektroskops mit einem großen Rowlandschen Gitter analysiert. Die Beobachtungen werden im Spektrum erster Ordnung ausgeführt.

Wenn die Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien erfolgt, so sieht man im kontinuierlichen Spektrum bei D_1 vier dunkle Komponenten, bei D_2 sechs dunkle Komponenten, wie dies in Fig. 1 unter *a* für die beiden Linien schematisch dargestellt wird.

Um alle diese Komponenten beobachten zu können, muß das Feld stark und die Dichte des Dampfes der Feldstärke angepaßt sein.

Die mit *b* (Fig. 1) bezeichneten Liniengruppen sieht man bei axialer Beobachtung des Lichtes.

Alle diese Komponenten erscheinen, wenn sie schmal sind, nur diffus, und nicht schwarz. Nach den oben wiedergegebenen Betrachtungen wird der Grund hierfür ohne weiteres klar werden; jede der Komponenten absorbiert nur die Hälfte des einfallenden natürlichen Lichtes. Bei sehr stark verdünntem Dampf sieht man überhaupt keine Absorption, oder nur sehr schwache Spuren einer Absorption.

4. Durch Einschaltung eines Nicols vor oder hinter dem Felde wird die Erscheinung ganz und gar verändert. Man kann dann die Absorptionslinien sehr schmal und schwarz sehen.

Wenn die Beobachtung senkrecht zur horizontalen Feldrichtung angestellt wird und das Nicol so angeordnet ist, daß seine Schwingungsebene vertikal steht, so zeigt D_1 seine zwei,

D_2 seine vier äußeren Komponenten. Nach einer Drehung des Nicols um 90° geben sowohl D_1 als D_2 nur die zwei horizontal schwingenden Komponenten.

Wir wollen ein Strahlenbündel natürlichen weißen Lichtes axial durch den magnetisierten Dampf hindurchgehen lassen, der zwischen den durchbohrten Polen eines Elektromagnets angeordnet sein möge. Dann können wir mit Hilfe einer Viertelwellenlängenplatte und eines Nicols entweder die rechtsläufig oder die linksläufig zirkular polarisierte Komponente auslöschen.

Eine Kombination einer Viertelwellenlängenplatte mit einem Nicol, die einfallendes Licht in rechtsläufig zirkular polarisiertes Licht umwandelt, können wir als einen rechtsläufig zirkularen Analysator bezeichnen. Die Absorptionslinie, die einer rechtsläufig zirkular polarisierten Komponente entspricht, sieht man sowohl mit verstärkter Helligkeit als auch mit verstärkter Dunkelheit, wenn man sie mittels eines rechtsläufig zirkularen Analysators beobachtet.

Wir führen diese einfache Sache hier an, weil sich gelegentlich einige Unklarheiten darüber finden.

5. Das Verhalten horizontaler und vertikaler Schwingungen kann man gleichzeitig untersuchen, wenn man nach dem Vorschlage von Cornu und König ein Rhomboeder aus Kalkspat benutzt. Mit Hilfe eines solchen kann man von einem in der Nähe des Magnetfeldes angeordneten horizontalen Spalt von passender Breite zwei entgegengesetzt polarisierte Bilder erhalten.

Rechtsläufig und linksläufig zirkulare Schwingungen lassen sich in derselben Weise durch Einschaltung eines Fresnelschen Rhombus zwischen den Kalkspat und den Spektroskopspalt trennen.

Es ist indessen recht interessant, auch das Verhalten der Linien in natürlichem Lichte zu untersuchen. Man könnte eine besondere Untersuchung nach Entfernung der Polarisatoren vornehmen. Die Dichte des Dampfes müßte bei beiden Versuchen dieselbe sein. Dies scheint sich schwer verwirklichen zu lassen.

Den gewünschten Zweck erreicht man einfacher und sicherer und mit nur dem halben Arbeitsaufwande, wenn man die Breite des horizontalen Spaltes und die Dicke des Kalkspates so wählt, daß die beiden Bilder, die der Kalkspat liefert, teilweise übereinandergreifen. Man erhält dann drei Streifen: der mittlere von diesen zeigt die Erscheinungen, wie man sie ohne Polarisationsapparate sieht. Der obere und der untere Streifen zeigen den Einfluß polarisierten Lichtes auf die Erscheinung (siehe Fig. 2).

Die in dieser Mitteilung aufgeführten Beobachtungen sind nach dem beschriebenen Verfahren angestellt worden. Bei Anwendung dieses Verfahrens zeigen sich alle Einzelheiten der Erscheinung gleichzeitig. Es ist uns auch gelungen, die wesentlichen Punkte zu photographieren. Die dieser Mitteilung beigegebenen Tafeln XIII bis XV enthalten Proben unserer photographischen Aufnahmen.

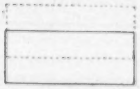


Fig. 2.

6. Wenn die Absorptionslinien nicht schmal sind, oder wenn das Magnetfeld schwach ist, so werden die Komponenten einer magnetisch zerlegten Linie teilweise übereinandergreifen. Diese teilweise Übereinanderlagerung ist die Ursache für einige Eigentümlichkeiten, die sich besonders deutlich am inversen Effekt zeigen und vermutlich auch an den Spektren der Sonnenflecken zu sehen sind.

Die Natur dieser Eigentümlichkeiten mag durch ein paar Beispiele erläutert werden. Wir wollen den Fall des magnetischen Tripletts und des magnetischen Dupletts betrachten.

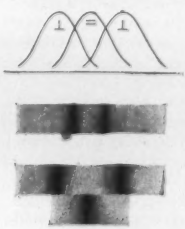


Fig. 3.

In Fig. 3 zeigen die Kurven die Intensitätsverteilung der drei Komponenten eines Tripletts für den Fall, daß das Licht senkrecht zu den Kraftlinien beobachtet wird. Wenn natürliches Licht durch eine in einem Magnetfelde angeordnete Lichtquelle hindurchgeht, so sieht man zwei schwarze Banden, die den Wellenlängen entsprechen, bei welchen sowohl die vertikalen als auch die horizontalen Schwingungen absorbiert werden.

Diese schwarzen Banden werden von weniger dunklen Teilen umgeben, welche nur eine der Hauptschwingungen absorbieren, während die andere fast unbehindert fortschreitet (siehe Abschnitt **3** und **4**).

Wenn wir jetzt ein Nicol einschalten, dessen Schwingungsebene vertikal gerichtet ist, so sehen wir wiederum zwei schwarze Banden. Die dunkelste Stelle dieser Komponenten entspricht dem Maximum der Kurven für vertikale Schwingungen.

Im allgemeinen übertrifft der Abstand der Komponenten den der zuerst betrachteten Linien.

7. Parallel zu den Kraftlinien ruft ein, nicht allzu kleiner, übergreifender Teil der Komponenten eine schwarze Linie hervor, die von zwei weniger dunklen Teilen begrenzt wird. Dieser Fall wird durch die Fig. 4 schematisch veranschaulicht.

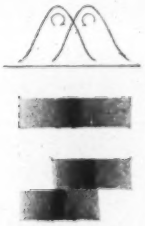


Fig. 4.

Die beiden Komponenten lassen sich durch einen Zirkularanalysator trennen.

Diese Betrachtungen können wir auf die magnetische Zerlegung in Sonnenfleckenspektren anwenden. Im allgemeinen dürfen wir erwarten, daß die Spaltung von Linien in Sonnenfleckenspektren bei Verwendung von Analysatoren deutlicher wird und größere Beträge annimmt.

Die Einschaltung eines Nicols in den Strahlengang kann auch Linien erscheinen lassen, die ohne Analysator unsichtbar sind.

Verschiedene Eigentümlichkeiten, die man an der Intensitätsverteilung in Sonnenfleckenlinien beobachtet hat, erinnern an die im vorstehenden eingehend beschriebenen Überlagerungserscheinungen[1]) (vgl. weiter unten, Abschnitt **19**).

8. Übereinanderlagerungseffekte von nahezu, wenn auch nicht genau, derselben Natur treten auf, wenn sich Linien mit derselben Schwingungsrichtung übereinanderlagern, und wenn die kontinuierliche Lichtquelle unpolarisiertes Licht aussendet. Bei den verwickelteren Zerlegungen tritt die eben geschilderte Übereinanderlagerung gleichfalls auf. Es ist sehr wohl möglich, daß die Übereinanderlagerung der äußeren Komponenten des Sextetts vom Typus D_2 nur dunkle, die der inneren und der nächstgelegenen äußeren Komponenten schwarze Linien im kontinuierlichen Spektrum hervorruft.

Es ist leicht ersichtlich, daß auch im Falle des Quartetts vom Typus D_1 schwarze Linien hervorgebracht werden können. Die dunkelste Stelle ist etwas näher an der Mitte der gesamten Figur zu sehen als die äußeren Komponenten des Quartetts.

Es erscheint nicht nötig, dies durch Figuren zu veranschaulichen. Beispiele für die beschriebenen Wirkungen werden wir sogleich geben.

9. Unsere Beobachtungen und Spektrogramme betreffen außer den beiden Hauptrichtungen (parallel und senkrecht zu den Kraftlinien) auch gegen das Feld geneigte Richtungen.

In der vorliegenden ersten Mitteilung werden Beobachtungen behandelt, die sich auf fünf verschiedene Winkel zwischen der Feldrichtung und der Fortpflanzungsrichtung des Strahles (φ nach Voigt, ϑ nach Lorentz) beziehen.

Diese Werte sind: 90^0, 0^0, 60^0, 45^0, 36^0—39^0.

Die Ergebnisse unserer Arbeit, soweit sie sich auf diese Winkel beziehen, sind in nahezu 100 Spektrogrammen aufgenommen worden.

10. Beobachtungen senkrecht zur Feldrichtung.

In dem obersten der drei im Gesichtsfeld vorhandenen Streifen (siehe Abschnitt **5**) schwingt das Licht vertikal, im untersten horizontal, während sich der mittlere Teil auf natürliches Licht bezieht.

Unter dem Einflusse des Magnetfeldes sehen wir daher die vertikal schwingenden Komponenten als schmale schwarze Linien. Das Quartett der Linie D_1 und das Sextett der Linie D_2 sind bei diesem Verfahren sehr deutlich zu sehen. Eine kleine Störung wird durch die schmalen umgekehrten Linien hervorgerufen, die von dem Lichte des elektrischen Lichtbogens herrühren. Die Intensität dieser Linien hängt von einigermaßen veränderlichen Verhältnissen des Bogens selbst ab. In manchen Fällen sind diese Linien fast unsichtbar, in anderen treten sie stärker hervor. Sie sind auch auf einigen unserer Reproduktionen zu sehen; mit dem Gegenstande, den wir hier behandeln, haben sie nichts zu tun.

Bezüglich des mittleren Streifens verweisen wir auf unsere frühere Bemerkung, daß das Bild der Zerlegung infolge der nur teilweisen Absorption ziemlich unscharf und schwach werden muß (Abschnitt **3**).

Die teilweise Übereinanderlagerung von Komponenten liefert, wenigstens bei verdünntem

1) Eine Figur, die der hier wiedergegebenen für den Einfluß der Übereinanderlagerung magnetisch zerlegter Komponenten äquivalent ist, findet sich für Emissionslinien bereits bei Zeeman, „Doublets and Triplets in the Spectrum produced by external magnetic forces", Phil. Mag., Juli 1897, im Abschnitt 7 gezeichnet.

Dampfe, die hervorstechendsten Linien (Abschnitt **6** und **7**).

Im Falle des Quartetts sieht man beispielsweise zuweilen statt der vier Komponenten nur zwei zwischen den inneren und den äußeren liegende.

Wir stellten Versuche bei verschiedenen Dichten des Dampfes an. Die beobachteten Erscheinungen lassen sich in drei Klassen teilen:

1. Der Dampf ist sehr stark verdünnt.

Die Komponenten sind im obersten und im untersten Streifen sehr deutlich sichtbar. Im mittleren Streifen ist entweder die Absorption kaum wahrnehmbar (Tafel XIII, Fig. 1), oder die Komponenten des Quartetts und des Sextetts erscheinen als getrennte, aber schwache Linien (Tafel XIII, Fig. 2).

In dieser Phase des Phänomens ist der große Unterschied in der Schärfe des mittleren Gebietes und der äußeren Gebiete sehr bemerkenswert. Dieser Kontrast ist bei direkter Beobachtung noch ausgeprägter.

Um gute Photographien zu erhalten, mußten wir die Dichte des Dampfes größer nehmen, als sie zur Beobachtung der allerersten Spuren von Absorption erforderlich ist.

2. Der Dampf hat mittlere Dichte.

Die Komponenten im obersten und im untersten Streifen sind jetzt nicht mehr getrennt sichtbar, oder nur im Falle des Quartetts. Im mittleren Streifen tritt eine Übereinanderlagerung von der im Abschnitt **6** erwähnten Art ein. An Stelle des Quartetts sieht man ein scheinbares Duplett, dessen Komponenten zwischen den äußeren und den inneren Komponenten des Quartetts liegen. Dieser Fall ist in der Fig. 3 auf Tafel XIII sehr deutlich wiedergegeben.

Die Erscheinungen, die das Sextett (Linie D_2) aufweist, werden weit verwickelter. Das Übereinanderlagerungsphänomen ist oft sehr deutlich. Die D_2-Linie in Fig. 3 auf Tafel XIII läßt das Aussehen zur Genüge erkennen.

3. Der Dampf ist noch dichter.

Dann werden die Komponenten sehr breit und die magnetische Veränderung kaum sichtbar. Die Polarisation der Ränder der breiten Linie ist zu erkennen. Diese Phase ist in Fig. 4 auf Tafel XIII dargestellt. Sie entspricht dem Emissionseffekt in der Form, wie er zuerst entdeckt worden ist: als eine geringe Veränderung breiter Linien in einem schwachen Felde.

Bei noch stärkerer Absorption wird der Einfluß des Feldes unmerklich.

Alle diese Phasen erscheinen mit großer Regelmäßigkeit. Wenn man die Feldstärke kennt, so erscheint es möglich, bei gegebenem Auflösungsvermögen des Spektroskops die Dichte des Dampfes aus der Natur der beobachteten Erscheinung abzuleiten.

Die Erscheinungen magnetischer Teilung, wie sie bisher an Sonnenflecken beobachtet worden sind, fallen anscheinend unter die zweite und dritte der vorstehend genannten Gruppen. Hale leitet aus Messungen an Sonnenfleckenlinien auf Grund der Vergleichung mit Laboratoriumsversuchen eine maximale Intensität von 4500 Gauß im Felde des Sonnenfleckens ab. Man würde demnach zu der Annahme geneigt sein, daß die Dichte in den Schichten, welche die Absorption im Sonnenfleckenspektrum zuwege bringen, nur gering sein kann. Überdies ruft die Ungleichförmigkeit des Feldes der Sonnenflecken an und für sich eine Verbreiterung der Komponenten hervor. Das Licht aus einem begrenzten Teile des Fleckens würde vielleicht sehr schmale Spektrallinien liefern. Indessen dürfen wir angesichts der kritischen Bemerkungen von Kayser[1]) über unsere Kenntnis vom Einfluß des Druckes und der Temperatur auf die Spektren alle Betrachtungen dieser Art nur mit großer Vorsicht aussprechen.

11. Beobachtungen parallel zu den Kraftlinien.

Bei den vorliegenden Versuchen wird der absorbierende Dampf, der den magnetischen Kräften ausgesetzt wird, zwischen durchbohrten Polen angeordnet.

Nach Einschaltung des Stromes sieht man im kontinuierlichen Spektrum zwei dunkle Banden für die Linie D_1, vier für D_2, entsprechend der schematischen Figur 1. Die Absorption ist auch jetzt unvollkommen, weil von manchen Wellenlängen nur rechtsläufig zirkular polarisiertes Licht absorbiert wird, aber kein linksläufig polarisiertes, und umgekehrt. Um die Trennung und die Polarisation zu beobachten, ordnet man einen Fresnelschen Rhombus mit seiner Hauptebene unter einem Azimut von 45° gegen den Horizont an und setzt einen horizontalen Spalt in einen der durchbohrten Polschuhe. Der Fresnelsche Rhombus verwandelt zirkular polarisiertes Licht in eben polarisiertes. Mit Hilfe eines Kalkspatbiprismas erhält man auch jetzt wieder drei Streifen.

Die erste Phase (sehr stark verdünnter Dampf) wird durch die Fig. 5 auf Tafel XIII dargestellt.

Dampf von mittlerer Dichte (zweite Phase) zeigt die in den Abschnitten **7** und **8** erwähnten und in Figur 2 schematisch dargestellten Übereinanderlagerungserscheinungen. Im mittleren Streifen sieht man eine Linie an der Stelle der unveränderten; sie ist von schwach absorbieren-

1) Kayser, Handbuch, Bd. 2, Kap. 5.

den Gebieten umgeben. Fig. 6 auf Tafel XIII zeigt diese Linien für das Duplett und das Quartett; besonders bei D_2 ist der Effekt sehr ausgeprägt.

12. Beobachtungen in Richtungen schräg zur Feldrichtung.

Nach der elementaren Theorie der magnetischen Zerlegung von Lorentz beobachtet man im allgemeinen in einer gegen die Kraftlinien unter einem Winkel ϑ geneigten Richtung ein Triplett mit elliptisch polarisierten äußeren Komponenten[1]).

Die Ellipse, welche den Polarisationszustand der Komponenten mit der Periode $T_0 + v$ charakterisiert, ist die Projektion des senkrecht zur Feldrichtung liegenden Kreises auf die Wellenfront, in welchem sich das Elektron mit der Periode $T_0 + v$ bewegt. v ist eine kleine Größe. Die Bewegungsrichtung des sich bewegenden Elektrons bestimmt auch die Bewegung in der Ellipse. Das Verhältnis der Achsen ist $1 : \cos\vartheta$. Für die andere äußere Komponente mit der Periode $T_0 - v$ gilt, mutatis mutandis, dieselbe Überlegung.

Die mittlere Linie mit der unveränderten Periode T_0 bleibt immer linear polarisiert. Die Schwingungen der mittleren Komponente verlaufen in der Ebene, die durch den Strahl und die Kraftlinie bestimmt wird, und die Amplitude der Schwingungen ist dem $\sin\vartheta$ proportional.

Wenn wir $\vartheta = 0$ setzen, das heißt für den Fall des longitudinalen Effektes, bleiben nur die zirkularen Bewegungen übrig.

All dieses gilt für ganz schmale Linien in einem starken Felde, wo der Abstand der Komponenten voneinander viel größer ist als ihre Breite.

Nach Voigt und Lorentz müssen wir einige interessante Eigentümlichkeiten erwarten, falls diese Einschränkung nicht gilt. Wir werden auf diesen Punkt weiter unten (siehe zweite Mitteilung) zurückkommen.

Im allgemeinen finden sich die Folgerungen aus der elementaren Theorie bestätigt. Auch im Falle des Quartetts und des Sextetts werden die äußeren Komponenten elliptisch polarisiert, wie dies bereits Righi beobachtet hat[2]).

In Widerspruch mit der elementaren Theorie, die allerdings auf den Fall nicht streng anwendbar ist, steht schon die sehr geringe Intensitätsabnahme der mittleren Komponenten des Quartetts gerade für $\vartheta = 45^0$.

1) Vgl. Righi, a. a. O.

2) Die Beobachtungen von Righi (a. a. O.) beziehen sich alle auf einen Winkel von 55°, den Winkel, bei welchem nach der elementaren Theorie die drei Komponenten des Tripletts die gleiche Intensität haben.

13. Beobachtungen unter einem Winkel $\vartheta = 60^0$.

Wenn man die Beobachtung mit einem Rhomboeder aus Kalkspat vornimmt, so bleibt das Bild dasselbe wie beim transversalen Effekt. Indessen müßte sich das Vorhandensein elliptischer Polarisation durch das Erscheinen von Linien, die den äußeren Komponenten entsprechen, im untersten Streifen zu erkennen geben.

Bei sehr verdünntem Dampf und bei Dampf von mittlerer Dichte sieht man so gut wie keine Spur davon.

Fig. 7, Tafel XIV, zeigt die erste Phase bei verdünntem Dampf, Fig. 8 die zweite Phase bei dichterem. Nur Spuren von Absorption, die auf elliptische Polarisation hindeuten, sind in der Nähe von D_2 in Fig. 8 zu sehen.

Die Elliptizität wird indessen unzweifelhaft mit Hilfe des Fresnelschen Rhombus nachgewiesen, wenn dieses so angeordnet wird, daß seine Hauptebene unter einem Azimut von 45^0 gegen die Horizontale geneigt ist. Fig. 9, Tafel XIV, zeigt das Aussehen.

Die äußeren Komponenten des Quartetts nach der roten und nach der violetten Seite hin sind jetzt, je nach dem Streifen und der Feldrichtung beträchtlich geschwächt; im Falle des Sextetts sind sie ganz und gar verschwunden. Dies alles beweist die elliptische Polarisation der äußeren Komponenten. Wenn nämlich die Polarisation eine lineare wäre, wie man aus den nur mit dem Kalkspat allein vorgenommenen Beobachtungen folgern könnte, so dürfte sich bei der Beobachtung mit Kalkspat und Fresnelschem Rhombus zusammen kein Unterschied zwischen dem obersten und dem untersten Streifen zeigen. Das Licht sämtlicher eben polarisierter Komponenten würde zirkular polarisiert aus dem Rhombus austreten, und da der Kalkspat keinen Unterschied zwischen rechtsläufiger und linksläufiger Polarisation macht, so würden die auf der roten und die auf der violetten Seite liegenden Komponenten alle gleich sein. Ein solcher Sachverhalt wird durch Photographien von der Art der Fig. 9 widerlegt.

14. Ein Punkt muß noch etwas eingehender betrachtet werden. Was ist der Grund dafür, daß die Elliptizität durch den Kalkspat allein nicht dargetan wird, während ihr Vorhandensein mit Hilfe des Fresnelschen Rhombus ganz klar erwiesen wird?

Eine elliptische Schwingung mit der vertikalen Achse b und der horizontalen Achse a möge auf das Biprisma auffallen, dessen Hauptebene unter einem Azimut von 45^0 geneigt sein soll.

Es läßt sich leicht beweisen, daß dann die Achsen der aus dem Fresnelschen Rhombus austretenden elliptischen Schwingung dieselben

Richtungen haben, wie in der ursprünglichen Bewegung, und daß das Verhältnis der Achsen $\frac{a_1}{b_1} = \frac{b-a}{b+a}$ ist, während das ursprüngliche Verhältnis $\frac{a}{b}$ ist.

Wenn a klein gegenüber b ist (für den Fall einer langgezogenen Ellipse), so tritt das Licht aus dem Fresnelschen Rhombus als eine mehr zirkulare Schwingung aus, die leichter zu analysieren ist.

Es hängt von der Größe von a ab, ob $\frac{a}{b}$ größer oder kleiner ist als $\frac{b-a}{b+a}$.

Wir unterscheiden die folgenden Fälle:

1. a ist sehr klein; dann ist $\frac{b-a}{b+a} > \frac{a}{b}$,
2. $a = 0{,}414\,b$; dann ist $\frac{b-a}{b+a} = \frac{a}{b}$,
3. $a > 0{,}414\,b$; dann ist $\frac{b-a}{b+a} < \frac{a}{b}$.

Wir wollen diese Ergebnisse für die Deutung unserer Beobachtungen anwenden.

Zwei Fälle, die von der Größe von a abhängen, sind hauptsächlich von Bedeutung.

Im ersten Falle können wir den Effekt beider Achsen der Ellipse mit Hilfe der Kombination des Fresnelschen Rhombus mit dem Kalkspat beobachten (das ist der Fall des Quartetts) (vgl. D_1 in Fig. 9), während ohne den Fresnelschen Rhombus kein Effekt der kleinen Achse zu sehen ist. Im zweiten Falle wird der Effekt der kleinen Achse bei Verwendung des Kalkspats sichtbar, während sein Vorhandensein mit dem Fresnelschen Rhombus nicht nachzuweisen ist, weil der Wert von $\frac{b-a}{b+a}$ zu klein ist. Dieser Fall wird durch das Sextett dargestellt (vgl. D_2 in Figur 9).

Wenn man die Beobachtung mit Hilfe des Kalkspatrhomboeders anstellt, so sieht man in der Tat bei dichtem Dampf neue Komponenten im untersten Streifen (siehe D_2 in Fig. 8). Die theoretische Bedeutung dieses Ergebnisses werden wir bei einer anderen Gelegenheit erörtern.

Nach Einschaltung des Fresnelschen Biprismas bleibt die Komponente auf der linken Seite der Mittellinie (kleine Achse der Ellipse) unsichtbar (vgl. D_2 in Fig. 9, unterster Streifen).

Wir können hieraus folgern, daß bei dem hier untersuchten Winkel die Elliptizität der äußeren Komponenten des Sextetts $\left(\text{das Verhältnis } \frac{a}{b}\right)$ größer ist als die des Quartetts (und auch größer als 0,414).

15. Beobachtungen unter einem Winkel $\vartheta = 45^0$.

Die mit dem Kalkspat allein aufgenommenen Photogramme zeigen sehr deutlich die Elliptizität der äußeren Komponenten.

Mit Dampf von mittlerer Dichte ist die Erscheinung bereits sehr ausgeprägt, besonders bei D_2 (Fig. 10 auf Tafel XIV). Sehr bemerkenswert ist die geringe Intensitätsverminderung der inneren Komponenten des Quartetts. Nach der elementaren Theorie müßte die Intensität der mittleren Komponente eines Tripletts bereits auf weniger als die Hälfte des ursprünglichen Wertes herabgesunken sein.

16. Führt man in den Strahlengang einen Fresnelschen Rhombus im Verein mit einem Kalkspatrhomboeder ein, so verschwindet auch eine der Komponenten des Quartetts gänzlich. Bei einem Winkel von 60° war dies nur beim Sextett der Fall (siehe Fig. 11 auf Tafel XIV).

17. Beobachtungen unter einem Winkel $\vartheta = 39^0$.

Die mittels des Kalkspatrhomboeders nachgewiesene elliptische Polarisation ist, selbst bei verdünntem Dampfe, sehr ausgeprägt (siehe Fig. 12 auf Tafel XIV und Fig. 13 auf Tafel XV).

Die inneren Komponenten des Quartetts sind hier entschieden weniger intensiv als die äußeren. Besonders Fig. 13 (Tafel XV) läßt die geringere Intensität der Komponenten von D_1 im untersten Streifen erkennen. Sie sind in der Tat unzweifelhaft dünner als die im obersten Streifen.

18. In dem Maße, wie der Winkel zwischen dem Strahl und den Kraftlinien verringert wird, muß gleichzeitig die Feldstärke abnehmen. Um den Strahlen den Durchgang durch das Feld unter kleineren Winkeln zu ermöglichen, muß der halbe Scheitelwinkel der Kegel mehr und mehr von dem theoretischen Optimum von ungefähr 55° abweichen.

Die Abnahme der magnetischen Trennung wird durch unsere Photogramme deutlich dargetan.

Wir beabsichtigen, bei anderer Gelegenheit über Versuche unter kleineren Winkeln ϑ zu berichten und auf einige Einzelheiten einzugehen, die sich auf den Fall beziehen, daß die Komponenten des Tripletts nicht deutlich getrennt sind. Wir werden dann auch einige Messungen der Elliptizität der Komponenten angeben. In der vorliegenden Mitteilung wollten wir nur einen allgemeinen Überblick über den inversen Effekt geben und diesen durch einige besondere Fälle erläutern.

19. Trennungstypen im Sonnenflecken und im Laboratorium.

Nach einer Richtung hin wollen wir hier auf

einige Einzelheiten näher eingehen. Die magnetische Zerlegung von Linien in einem ungleichförmigen Felde ist bei einer früheren Gelegenheit[1]) behandelt worden. Die dort gewonnenen Ergebnisse und unsere jetzigen Beobachtungen dürften im Zusammenhange mit gewissen Erscheinungen, die Hale beobachtet hat, einiges Interesse bieten. Wir gedenken, auf diesen Gegenstand zurückzukommen. Einstweilen erscheint es interessant, auf die Schilderungen der verschiedenen Typen von Sonnenfleckenlinien hinzuweisen, die Mitchell gegeben und in dem Schema angedeutet hat, das sich in den Transactions of the International Solar Union veröffentlicht findet[2]).

Unsere Fig. 14 auf Tafel XV ist aus dieser Quelle entnommen. Die Typen 5, 6, 7 und 10 der Figur sind sehr charakteristisch. Der Typus 9 fällt vielleicht unter den Typus der ohne Nicol nicht sichtbaren Linien, die wir oben im Abschnitt **7** erwähnt haben. In der Fig. 15 sind einige Zerlegungen dargestellt, die im Laboratorium ohne Nicol oder sonstigen Analysator beobachtet worden sind. $5'$, $6'$ und $7'$ sind in ungleichförmigen Feldern aufgenommen worden. $5'$ ist das Quartett von D_1, quer zum Felde beobachtet; $6'$ ist das Sextett von D_2, in einem ungleichförmigen, im mittleren Teil sehr starken Felde axial beobachtet; $7'$ bezieht sich gleichfalls auf D_2, aber in einem schwächeren Felde, und zwar wurde die Beobachtung quer zu den Kraftlinien angestellt. Der Typus $10'$ bezieht sich auf die Linie D_2 bei Beobachtung in Richtung parallel zum Felde. Das Feld ist gleichförmig. Die Zerlegung liefert ein Beispiel für die im Abschnitt **7** erwähnte Übereinanderlagerungserscheinung.

Die Analogie des Typus $10'$ in Fig. 15 mit dem Typus der „geflügelten Linie" scheint sehr bemerkenswert. Natürlich würde eine Beobachtung des Polarisationszustandes für den Nachweis der Analogie notwendig sein.

Erklärung der Tafeln.

Die Figuren 1 bis 13 sind ungefähr dreizehnfache Vergrößerungen der Bilder, die das Gitter von den Absorptionslinien D_1 und D_2 in einem Magnetfeld liefert.

Die obersten und die untersten der drei Streifen jeder dieser Figuren beziehen sich auf (entgegengesetzt) polarisiertes Licht; im mittleren Teile ist das Phänomen dargestellt, wie man es in natürlichem Lichte sieht.

1) Zeeman, Amsterdam Proc., April 1906, November 1907.

2) Trans. Intern. Union Solar Research, S. 199 ff., 1908.

Tafel XIII. 1, 2, 3, 4. Beobachtungen $\perp$ Kraftlinien bei verschieden dichtem Dampf.
5, 6. Beobachtungen $\parallel$ Kraftlinien bei verschieden dichtem Dampf.

Tafel XIV. 7, 8. Beobachtungen unter $\vartheta = 60^0$ nur mit Kalkspatrhomboeder.
9. $\vartheta = 60^0$, Kalkspat zusammen mit Fresnelschem Rhombus.
10, 11. $\vartheta = 45^0$.
12. $\vartheta = 39^0$.

Tafel XV. 13. $\vartheta = 39^0$.
14. Typen von Sonnenfleckenlinien (von Mitchell übernommen).
15. $5'$, $6'$, $7'$, Zerlegungen in ungleichförmigen Feldern im Laboratorium; $10'$ Übereinanderlagerungserscheinung nach Abschnitt **7**.

(Nach Amsterdam Proc., 24. März 1910, S. 584—596, aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.)

(Eingegangen 27. April 1910.)

Über die Darstellung der Grundspektra von Kalium, Rubidium und Cäsium[1]).

Von E. Goldstein.

Vor einigen Jahren machte ich darauf aufmerksam[2]), daß eine Anzahl von Elementen zweifache Linienspektra besitzen. Es zeigte sich z. B. für Kalium, Rubidium und Cäsium, daß eine Reihe von Linien, welche dem Flammen- und Bogenspektrum dieser Elemente fremd sind, und die man deshalb früher geneigt war auf Verunreinigungen der betrachteten Elemente zurückzuführen, tatsächlich diesen Elementen zukommen, und ferner, daß diese Linien zu besonderen Spektren — ich schlug für sie den Namen Grundspektra vor — gehören, welche mit den gewöhnlichen, altbekannten Spektren dieser Substanzen keine einzige Linie gemein haben. Im nachfolgenden beschreibe ich die Methoden, nach denen ich die erwähnten Resultate erhalten habe.

In einer früheren Mitteilung habe ich gezeigt[3]), wie mittels des „Entladungsfadens" die Linienspektra zahlreicher Metalloide erhalten werden können. Als Entladungsfaden bezeichnete ich den dünnen Lichtfaden, in welchem die Entladung des Induktoriums in einer teilweise mit Salzpulver gefüllten evakuierten (Zylinder-)Röhre zwischen Glaswand und Salzpulver übergeht. Streicht der Entladungsfaden

1) Aus den Verhandl. d. D. Phys. Ges. vom 13. Mai 1910.

2) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 321, 1907; diese Zeitschr. **8**, 674, 1907.

3) E. Goldstein, Ann. d. Phys. (4) **27**, 773, 1908.

in dieser Weise über ein Alkalisalz, so liefert er zunächst das Spektrum des im Salze enthaltenen Metalles, und zwar das sonst mittels des galvanischen Lichtbogens erhaltene vollständige Serienspektrum. Wird aber zu der Entladungsröhre noch eine Leidener Flasche parallel geschaltet, so treten hell die Spektra der elektronegativen Salzkomponenten auf. So erhält man reiche Linienspektra z. B. von Chlor, Brom und Jod bei Benutzung von Natriumchlorid, -bromid und -jodid.

Als ich nun in analoger Weise auch das Spektrum des Fluors gewinnen wollte, und hierzu das Kaliumfluorid benutzte, trat im (rötlichen) Lichte des Entladungsfadens ohne Flasche wie gewöhnlich das Serienspektrum des Kaliums auf. Wurde aber die Flasche eingeschaltet, so blitzte im Blau und Violett eine lange Reihe hellleuchtender, in ungefähr gleichen Abständen bis an die Sichtbarkeitsgrenze des Spektrums reichender Linien auf. Gleichzeitig war die früher rötliche Farbe des Entladungsfadens in Blau umgeschlagen. Das Nächstliegende war die Annahme, daß das gesuchte Fluorspektrum dargestellt sei. Jedoch gab Natriumfluorid das fragliche Spektrum nicht, und mit früheren Aufnahmen des Fluorspektrums stimmten nur einige ganz schwache Maxima, welche gleichzeitig mit den hellen Linien auftraten, überein. Die fraglichen Linien dem Kalium zuzuschreiben, schien kaum möglich mit Rücksicht auf die bekannten sorgfältigen Aufnahmen von Kayser und Runge[1]) für das Spektrum des Kaliums im Lichtbogen, und im besonderen mit Rücksicht darauf, daß die Kayser-Rungeschen Linien einerseits sämtlich in die bekannten Serienformeln sich genau einfügen, andererseits alle nach diesen Formeln für die einzelnen Serien des Kaliums berechneten Stellen im Blau und Violett bereits mit bekannten Linien besetzt sind.

Die weitere Untersuchung des von Kaliumfluorid bei Flaschenentladung gelieferten Spektrums zeigte, daß außer im Blau und Violett auch eine Anzahl Linien im Grün bis Rot auftraten, welche dem Fluor nicht angehören. Andererseits aber ergab eine fortgesetzte Umschau in der Literatur, daß einige von den fraglichen Linien, und zwar die hellsten, sich schon in den Spektren finden, welche Lecoq de Boisbaudran[2]) erhielt, wenn er eine geschmolzene Kalisalzperle als den einen Pol des Induktoriums in freier Luft benutzte; zwei davon kommen für Kalium auch bei Thalèn und zwei von Lecoq und Thalèn nicht erwähnte Linien (λ 630 und 624,5) bei Huggins vor. In ihrer Besprechung des Kaliumspektrums bemerken Kayser und Runge[1]) hierzu: „Von Lecoq, Huggins und Thalèn sind im Funkenspektrum noch einige Linien beobachtet, welche weder Liveing und Dewar noch wir jemals im Bogenlicht gesehen haben. Wir müssen es dahingestellt sein lassen, ob dies wirklich zu Kalium gehörige Linien sind, die höherer Temperatur entsprechen, oder ob sie, was wahrscheinlicher ist, von Verunreinigungen herrühren; einzelne scheinen zu Strontium zu gehören."

Es blieb also noch zu untersuchen, ob die beobachteten Erscheinungen durch die Annahme von Verunreinigungen ihre Erklärung finden können. Gehörten die fraglichen Linien nicht zu Kalium, sondern zu einer Verunreinigung des benutzten Kaliumfluorids, so war ihr Ausbleiben zu erwarten, wenn man andere Kaliumsalze von möglichster Reinheit benutzte[2]). Daher ersetzte ich das Kaliumfluorid bei sonst ungeänderter Versuchsanordnung durch reinstes Kaliumbromid. Der Entladungsfaden der Flasche erzeugte dann ein reiches Linienspektrum des Broms, mit ihm zugleich aber traten die sämtlichen vorher beobachteten neuen Linien auf. Ebenso zeigten sie sich bei Anwendung von Kaliumchlorid, nur gemischt mit den Linien des Chlors. Daß sie gerade bei Kaliumfluorid sich der Beobachtung zuerst aufgedrängt hatten, liegt an der geringen Lichtstärke fast aller Fluorlinien und deren nicht erheblicher Anzahl. Zwischen den zahlreichen und vielfach sehr hellen Chlor- und Bromlinien aber müssen die neuen Linien besonders aufgesucht werden. Doch sind bei Benutzung von Kaliumbromid wenigstens die blauen und violetten Flaschenlinien des Kaliums leicht erkennbar, weil Brom selbst im Blau und Violett zwar zahlreiche, aber jenseits λ 470 nicht sehr helle Linien besitzt. Jedenfalls konnte die Zugehörigkeit der fraglichen Linien zu Kalium mir nun nicht mehr zweifelhaft sein. Dazu kam, daß auch in den Beobachtungen von Eder und Valenta[3]) sowie in den von λ 460 abwärts sich erstreckenden Messungen von

1) Kayser u. Runge, Abhandl. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1890.

2) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, p. 48 (Paris 1874).

1) Kayser u. Runge, Abhandl. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1890, S. 24.

2) Die verwendeten Salze waren zu Vergleichsversuchen von Kahlbaum und von Merck, die weiterhin benutzten freien Metalle von Kahlbaum, Merck und Schuchardt bezogen.

3) Eder u. Valenta, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. vom 7. Juni 1894.

Exner und Haschek[1]) sich eine Anzahl der von mir für Kalium beobachteten Flaschenlinien finden.

Es könnte vielleicht im ganzen hiernach scheinen, als wenn meine Versuche, was zunächst das Kaliumspektrum betrifft, abgesehen von einer später mitzuteilenden Anzahl gänzlich neuer Linien, im wesentlichen bekannte Ergebnisse nur nach einem neuen Verfahren (Entladungsfaden im Vakuum) liefern bzw. nur die Zweifel an der Zugehörigkeit gewisser Linien zum Kalium zu beseitigen geeignet sind. Doch wäre eine wesentliche Erscheinung hierbei noch unberücksichtigt.

Es fällt nämlich bei den Versuchen am Entladungsfaden auf, wenn bei Einschaltung der Flasche die neuen Linien hell hervortreten, daß dann die altbekannten Kaliumlinien keineswegs ebenfalls heller werden; sie ermatten vielmehr bei weiterer Verstärkung der Entladung bis zum Verschwinden, so daß schließlich die „neuen" Linien allein übrig bleiben und das Spektrum des Kaliums darstellen. Irgendeine Linie des gewöhnlichen Kaliumspektrums ist dann auch auf photographischen Daueraufnahmen des Spektrums nicht mehr erkennbar.

Die alten Linien, welche durch die Flasche zum Verschwinden gebracht werden, sind Serienlinien, und zwar sind es sämtliche bisher bekannt gewordene Serienlinien. Andererseits passen die neuen Linien nicht in die bisher aufgestellten Serienformeln, können also mit einem schon existierenden Ausdruck als „Außerserienlinien" bezeichnet werden. Somit ergibt sich der bereits in meiner ersten Mitteilung[2]) ausgesprochene Satz:

Durch wachsende Stärke von Flaschenentladungen werden die Serienlinien des Kaliums ausgelöscht und durch Außerserienlinien ersetzt.

Das unter den beschriebenen Umständen von mir beobachtete Kaliumspektrum unterscheidet sich somit wesentlich von dem Kaliumspektrum auch derjenigen Beobachter, welche wenigstens einen Teil der Flaschenlinien schon früher bemerkt hatten: In allen früheren Beobachtungen traten diese Linien zu den seit langem bekannten Kaliumlinien lediglich additiv hinzu, so daß jene Beobachtungen nur den Schluß nahe legten, daß das Kalium ein einziges Linienspektrum besitzt, welches bei zunehmender Entladungsstärke die Anzahl seiner Linien vermehren kann. —

Behandelt man ein Rubidiumsalz, z. B. das Fluorid, das Chlorid oder das Bromid mit dem Entladungsfaden, zunächst ohne Flasche, so zeigt sich ein Spektrum, welches sämtliche von Kayser und Runge für dieses Element verzeichneten Bogenlinien enthält. Außerdem aber treten im Spektrum des Entladungsfadens, wie ich schon früher erwähnte[1]), noch zwei sehr helle Linien λ 478 und 457 sowie eine schwächere Linie 424,5 auf, welche bei Kayser und Runge nicht erwähnt sind. Das Licht des Entladungsfadens, der über eines der erwähnten Rubidiumsalze streicht, ist rosenrot. Schaltet man aber die Flasche ein, so springt die Farbe nach schönem Himmelblau über, und im Spektrum erscheint eine große Reihe neuer Linien, während die bekannten Serienlinien bei verstärkter Flaschenentladung wieder bis zum Verschwinden erblassen. Es erblassen nicht, sondern werden mit wachsender Entladungsstärke immer heller die oben erwähnten Außerserienlinien 478, 457 und 424,5. Diese drei Linien gehören also dem zweiten Spektrum an, und während für Kalium der Entladungsfaden des Induktoriums noch nicht hinreicht, um irgendeine Linie des Grundspektrums dem Auge sichtbar zu machen, reicht er bei Rubidium schon aus, um wenigstens einige Linien des zweiten Spektrums hell hervorzurufen. Diesem zweiten Spektrum gehören eine große Anzahl Linien an, welche weder von Lecoq noch von anderen Autoren schon beobachtet sind, darunter einige sehr helle, z. B. 552,6 und 515,2. Die Linien 478 und 457 aber werden bereits von Thalèn als Linien des Funkenspektrums von Rubidium in freier Luft verzeichnet.

Wie ich schon in meiner ersten Mitteilung erwähnte, ist der Unterschied der beiden Rubidiumspektra besonders auffällig im Rot, da durch die Flasche die zahlreichen roten Linien des gewöhnlichen Rubidiumspektrums ausgelöscht sind, während nur zwei schwache Linien neu im Rot sichtbar werden.

Bei Cäsiumfluorid läßt der Entladungsfaden des Induktoriums die Serienlinien des Bogenspektrums, außerdem aber noch einige Außerserienlinien erkennen, nämlich:

656—592,8—537—522,5,

die hellste ist 522,5. Bei Einschaltung der Flasche schlägt die Leuchtfarbe des Fadens aus blaustichigem Rot in Grünlichgrauweiß um, und eine große Anzahl von Linien tritt neu hervor. Das Rot, das im Serienspektrum etwa ein halbes Dutzend Linien zeigt, ist im Flaschenspektrum mit einer dichten Reihe von Linien,

1) Exner u. Haschek, Wellenlängentabellen der ultravioletten Funkenspektra der Elemente (Wien 1902).

2) E. Goldstein, Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 321, 1907

1) E. Goldstein, Ann. d. Phys. (4) **27**, 776, 1908.

die bis über λ 700 hinaus reichen, besetzt. Aber auch die anderen Spektralbezirke sind linienreicher als bei Rubidium und sehr viel linienreicher als bei Kalium. Wie schon bei den Serienspektren nimmt also auch bei den Grundspektren die Gesamtzahl der Linien mit wachsendem Atomgewicht zu.

Namentlich auch im Grün treten für Cäsium bisher unbekannte Linien von prächtiger Helligkeit auf; dahin gehört die schöne Gruppe

527, 525, 523, 521

und die Gruppe

542, 541, 537, 535.

Unterhalb 462 finden wenigstens die stärkeren Flaschenlinien sich auch schon in Exner und Haschecks Messungen des Flaschenspektrums von Cäsiumchlorid in freier Luft.

Auch am Entladungsfaden lassen alle die Cäsiumlinien, welche Cäsiumfluorid wegen der Lichtschwäche des Fluorspektrums leicht erkennen läßt, sich auch bei Anwendung von *CsBr* und *CsCl* unter den Halogenlinien herausfinden. Man kann bei diesen Versuchen in der von mir schon früher beschriebenen Weise[1]) auch Längssicht für die spektroskopische Untersuchung benutzen, mit Röhrenformen wie z. B. Fig. 1, für deren Füllung und

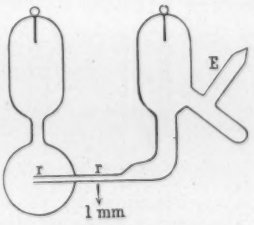


Fig. 1.

Verwendung ich eventuell auf die unten zitierte Arbeit verweise. Bei der durch die Längssicht (in der Richtung *rr*) verstärkten Helligkeit bemerkt man schon bei visueller Betrachtung sehr viel mehr neue Metallinien als bei transversaler Betrachtung des Entladungsfadens, und Spektrogramme können in sehr kurzer Zeit aufgenommen werden.

Wie bei Kalium werden auch beim Rubidium und Cäsium durch hinreichende Verstärkung der Flaschenentladung schließlich sämtliche Serienlinien aus dem Spektrum des Entladungsfadens eliminiert. Sonach ist auch für Rubidium und Cäsium festgestellt, daß sie je zwei ganz verschiedene Linienspektra ohne eine gemeinsame Komponente besitzen. Bereits in meiner ersten Mitteilung deutete ich an, weshalb dieses Ergebnis nicht schon bei früheren Untersuchungen gefunden wurde, die mit weit mächtigeren Mitteln angestellt waren. Die Flaschen z. B., welche für die Ausführung der von mir beschriebenen Versuche genügen, haben innere Belegungen von nur 200 bis 300 qcm bei 1 mm Glasdicke, und selbst noch viel kleinere Flaschen, wie sie sonst nur als physikalisches Spielzeug verwendet werden, drücken die Helligkeit der Serienlinien wenigstens noch sehr erheblich unter diejenige der Außenserienlinien herab. Dagegen benutzten z. B. Eder und Valenta bei ihren Aufnahmen Franklinsche Tafeln mit einer Kapazität von 750 m. Trotzdem ist in ihren Versuchen keine Auslöschung einer Serienlinie bei den drei erwähnten Metallen nachweisbar. Der wesentliche Grund dafür, daß so kleine Mittel in meinen Versuchen größere Effekte ausübten als die gewaltigen Kapazitäten in anderen Untersuchungen, scheint in den von mir benutzten Vakuummethoden zu liegen, während die früheren spektroskopischen Untersuchungen der drei Metalle bei atmosphärischem Druck angestellt wurden. Dabei möchte ich dem Vakuum keineswegs einen spezifischen Einfluß zuschreiben, etwa derart, wie es ihn für die Gestalt der elektrischen Lichterscheinungen zu besitzen scheint. Vielmehr dürfte das Maßgebende einfach sein, daß die Verwendung des Vakuums cet. par. zu einer größeren Entladungsdichte, bezogen auf die Masseneinheit der Dämpfe, führt. Die Entladungsdichte wird dabei proportional gesetzt der Elektrizitätsmenge, die in einem bestimmten Augenblick auf ein Massenteilchen wirkt und umgekehrt proportional der in der Volumeneinheit enthaltenen Masse. Es leuchtet ein, daß bei der geringen Dampfdichte, welche nach starker Evakuierung der Röhre im Entladungsfaden besteht, und der steten raschen Absaugung etwa entwickelter stärkerer Dampfmengen das einzelne Gasteilchen von einer viel größeren Elektrizitätsmenge affiziert wird, als bei der Verdampfung des Metalls unter atmosphärischem Druck. Es ist aber als wahrscheinlich anzusehen, daß man auch bei atmosphärischem Druck zu dem gleichen Resultat wie im Vakuum gelangen könnte, wenn man bei diesem Druck noch sehr viel größere Kapazitäten verwenden, die Verdampfung der Metalle selbst aber durch geringere Erhitzungen, als die mächtigen Entladungen selbst sie erzeugen, bewirken würde.

Um im Vakuum mittels der Metallsalze

1) E. Goldstein, Wied. Ann. (4) **27**, 784, 1908.

ihre Grundspektra zu erzeugen, kann man auch die Methode der „Salzsplitter" benutzen, die ich an anderer Stelle näher beschrieben habe[1]): Wenn man eine kleine Salzmenge in eine Gasstrecke so einschaltet, daß das Salz das Lumen der Spektralröhre sperrt, so wird bei Einschaltung einer Flasche das Salz so stark erhitzt, daß seine feste Masse für den Strom leitend wird. Die freien Enden der Salzmasse sind dann Strompole, wie die Enden eines Drahtes. Die Erhitzung der Pole führt, besonders am Anodenpol, zur Bildung kleiner Flämmchen von Metalldampf. Diese Metallflämmchen bleiben ganz kurz, während die viel flüchtigeren gleichzeitig in Freiheit gesetzten Halogene weithin die ganze Röhre mit ihrem Licht erfüllen. Als sperrende Salzmasse genügt bereits ein Körnchen, dessen Gewicht für Salze von Leichtmetallen weniger als 1 mg beträgt. Klemmt man also z. B. ein Körnchen Rubidiumbromid oder Kaliumbromid in ein eventuell an einer Stelle noch verengtes Spektralrohr, und bildet das Salzkörnchen und seine Umgebung durch eine Kondenserlinse auf dem Spektralspalt (verkleinert) ab, so sind an der Kathodenseite des Körnchens die Metallinien nur kurze Striche, während die Haloidlinien das Gesichtsfeld durchsetzen. Man kann auch hier leicht die Entladungsstärke der Flasche so weit steigern, daß die Serienlinien ausgelöscht werden: alle im Spektrum sichtbaren kurzen Linien bilden dann das Grundspektrum des betreffenden Metalls. —

Prinzipiell wird die Beweisführung für die Zugehörigkeit der Grundspektra zu den Alkalimetallen, wie sie oben mittels der Alkalisalze geliefert wurde, vielleicht für noch einwandfreier gelten dürfen, als ihre Darstellung mittels der in freiem Zustande eingeführten Metalle. Denn man wird wohl annehmen dürfen, daß Salze, wie Chlorkalium, Bromkalium und die entsprechenden Salze von Rubidium und Cäsium sich leichter im Zustande großer Reinheit darstellen lassen als die freien Metalle selbst. Immerhin wird man die Bestätigung nicht entbehren wollen, daß die hier als Grundspektra bezeichneten Linienkomplexe auch auftreten und ohne die altbekannten Serienlinien sich darstellen lassen, wenn man nicht von den Salzen der Metalle ausgeht, sondern die Entladungen durch die verdampften freien Metalle selbst schlagen läßt.

Daher wurden auch Versuche mit metallischem Kalium, Rubidium und Cäsium angestellt.

In jeder Beziehung am leichtesten zu behandeln ist dabei das Kalium. Das von mir benutzte Metall war zunächst unter Petroleum oder unter Paraffinöl aufbewahrt. Vor der Verwendung wurde es in Benzol abgespült und von seiner Rinde befreit, dann nochmals in einer zweiten Portion ganz reinen Benzols gewaschen und nun ein kleines Stück für den Versuch abgeschnitten. Dieses Stück konnte dann in die wie Fig. 2 gestaltete Versuchsröhre gebracht werden. Das Einschüttrohr *E* wurde schnell abgeschmolzen und die Röhre dann an einer vorevakuierten Pumpe selbst schnell evakuiert.

Viel stärker oxydabel sind Rubidium und Cäsium und bedürfen daher größeren Schutzes vor der Einwirkung des Sauerstoffs. Der Sicherheit halber wurde meist auch das Kalium nach dem für Rubidium erprobten Verfahren behandelt.

Der Versuch für Rubidium gestaltete sich wie folgt:

Ein wie oben gereinigtes Stückchen Metall wurde auf den Boden des etwa 8 mm weiten Anodenrohres *r* der Versuchsröhre (Fig. 2) gebracht. Einige Minuten vorher war in *r* etwas Benzol eingegossen worden, nur so viel, daß das Metallstück sicher davon bedeckt wird. In der bis zum Einwerfen verfließenden Zeit entwickelt sich Benzoldampf, so daß das Metall nur noch durch ein sehr sauerstoffarmes Medium fällt. Nachdem *E* abgeschmolzen und der Hahn *H* geschlossen worden, wird die Röhre an die Pumpe gesetzt und bevor Evakuation erfolgt, der untere Teil von *r* in flüssige Luft getaucht, so daß das Benzol erstarrt und seine Dampfspannung unmerklich wird. Dann wird *H* geöffnet und die Röhre möglichst leergepumpt. Nun wird *H* wieder geschlossen und die flüssige Luft entfernt. Wenn das Benzol (unter Umspülung mit lauwarmem Wasser) aufgetaut ist, wird *K* durch flüssige Luft gekühlt. Dann destilliert das Benzol nach *K* über und das Metall bleibt trocken zurück. Um ein regelmäßiges Über-

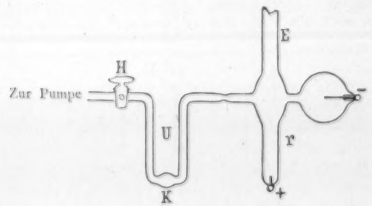


Fig. 2.

1) E. Goldstein, Ann. d. Phys. (4) **27**, 792, 1908.

destillieren zu bewirken, hat man die flüssige Luft in geeigneten Intervallen jedesmal nur für einen Bruchteil einer Sekunde an *K* heranzubringen. Bei zu starker Kühlung von *K* verdunstet das Benzol anfänglich so schnell, daß der übrigbleibende Teil durch Verdunstungskälte wieder erstarrt. Dann tritt an Stelle des Überdestillierens nur ein äußerst langsam verlaufendes Sublimieren des Benzols. Nachdem alles Benzol übergegangen ist, wird das Rohr *U* dauernd durch flüssige Luft gekühlt. Durch eine direkt an die Entladungsröhre gebrachte Flamme oder zweckmäßiger in einem Erhitzungskasten kann man jetzt das Metall zum Verdampfen bringen und, nachdem man eine anfänglich sich entwickelnde kleine Menge von freiem Wasserstoff sowie Reste von Benzoldampf durch einige Pumpenzüge abgesaugt hat, nun die Entladung durch den Metalldampf schlagen lassen. Etwa während der Entladung und fortgesetzten Erhitzung sich von der Glaswand, aus dem Metalle oder aus der Kathode[1]) noch entbindende kohlehaltige Dämpfe werden durch die flüssige Luft nach *U* hin abgesaugt und dort wie die Benzoldämpfe kondensiert, so daß auch bei geöffnetem *H* eine Verunreinigung der Pumpe niemals eintritt.

An Stelle von Benzol konnte für Rubidium oder Kalium zur Bedeckung auch Chloroform angewandt werden. Es ist nicht entzündlich und sein Siedepunkt liegt noch etwas niedriger als der des Benzols. Es kann also noch etwas schneller aus *r* wieder herausdestilliert werden.

Cäsium kann im allgemeinen wie Rubidium behandelt werden, nur darf man hier Chloroform nicht anwenden. Das Cäsium ist chemisch so aktiv, daß es selbst dem sonst chemisch indifferenten Chloroform mit großer Plötzlichkeit sein Chlor entzieht. Wenigstens deute ich so die Erfahrung, daß etwa $^1/_2$ Minute nach dem Einbringen von Cäsium in die mit Chloroform beschickte Röhre eine heftige Explosion erfolgte, wobei die Versuchsröhre in kleine Splitter zerschmettert wurde. Der Versuch wurde dreimal mit gleichbleibendem „Erfolg" angestellt, dann auf seine Wiederholung verzichtet. Durch die Vorbehandlung der Röhren war die Anwesenheit von Feuchtigkeit ausgeschlossen, aus der unter der Einwirkung von Cäsium Knallgas sich hätte entwickeln können.

Unter Benzol kann auch Cäsium ohne Störung verwendet werden.

Die Vorbehandlung aller Röhren bestand darin, daß die ganze, aus Kühlrohr *U* und Entladungsröhre bestehende Kombination vor dem Einbringen des Metalles an der Pumpe sehr stark evakuiert und dann die Röhren unter Entladungsdurchgang durch starkes, längeres Erhitzen getrocknet wurden. Durch wiederholte Spülung mit Luft wurden andere Verunreinigungen beseitigt.

Zur Verdampfung der Metalle diente meistens ein die Entladungsröhren umgebender zylindrischer Eisenkasten von 14 cm Weite und etwa 20 cm Höhe. Eine Öffnung im Deckel diente zum Einstecken eines hochgradigen Thermometers; sein Gefäß wurde in die Nähe desjenigen Rohrteils gebracht, dessen Entladungslicht untersucht wurde. Das Licht trat durch ein Glasfenster aus dem Kasten zum Spektralapparat.

Verdampftes Kalium gibt im Induktionsstrom, nachdem anfänglich sich gelbes Natriumlicht gezeigt hat, in dem Anodenrohr *r* blaß rosenrotes Licht, das bei Flaschenentladungen in blasses Blau umschlägt. Rubidium gibt rosenrotes Licht von kräftigerer Nuance, im Flaschenfunken tief himmelblaue Farbe. Cäsium leuchtet im Induktionsstrom blaustichig rötlich, im Flaschenfunken grünlich grauweiß bis milchweiß mit leichtem Grünstich. Man sieht, daß die drei Farbenpaare ganz übereinstimmen mit den Färbungen, die bei Anwendung von Salzen einerseits im Entladungsfaden, andererseits im Flaschenfunken erhalten wurden.

Ebenso stimmen nun auch die Spektralerscheinungen überein. Der rötlich leuchtende Kaliumdampf gibt das Serienspektrum, der blau leuchtende das Grundspektrum des Kaliums. Analog entspricht das Grundspektrum des Rubidiums dem durch die Flaschenentladung hervorgerufenen Blaulicht seines Dampfes, das Grundspektrum des Cäsiums dem im Flaschenfunken grünlichweiß leuchtenden Metalldampf. Bei großen Entladungsdichten werden die Serienlinien für alle drei Metalle unsichtbar und es bleiben die Grundspektra rein zurück. Entsprechend den am Entladungsfaden gemachten Beobachtungen sind dabei für Rubidium auch ohne Anwendung der Flasche neben dem Serienspektrum schon die beiden Grundlinien 478 und 457 erkennbar, bei Cäsium die beiden Grundlinien 556 und 523. Doch ist die relative Helligkeit dieser Grundlinien dann viel schwächer als im Entladungsfaden, so daß sie der Wahrnehmung sich nicht unmittelbar aufdrängen. Bei Kalium war keine Grundlinie erkennbar.

Kalium pflegt bei diesen Versuchen an den verdampften Metallen, wie schon bemerkt, keine Schwierigkeiten zu verursachen. Bei Rubidium

1) Die Kathode besteht aus Aluminium, die Anode ist ein kurzer Platindraht.

und Cäsium aber wird man für die Hervorrufung oder für die Reindarstellung der Grundspektra infolge ihrer viel größeren Flüchtigkeit weniger leicht zum Ziel gelangen, wenn man nicht stets die Bedingung beachtet, daß die Entladungsdichte möglichst groß sein soll. Soll letzteres aber der Fall sein, so darf nicht etwa die Dampfdichte sehr groß sein, sonst gibt auch die Flasche nur das Serienspektrum oder dasselbe mit wenig starker Superposition des Grundspektrums. Man darf also nicht zu große Mengen der Metalle für den Einzelversuch benutzen (Centigramme genügen für die skizzierten Röhren reichlich), und man muß eventuell allzu starke Erhitzung vermeiden. —

Als Röhrenmaterial wurde gewöhnliches Thüringer Hohlglas verwendet; das anfänglich benutzte schwer schmelzbare Glas erwies sich als entbehrlich.

Im Anfang fanden zahlreiche Versuche mit verdampften Metallen ein vorzeitiges Ende, weil die Röhren während des Versuches sprangen. Das Springen erfolgte stets in der Nähe der Elektroden. Bekanntlich umhüllen die Glasbläser wegen der thermischen Ausdehnungsdifferenz von Platin und gewöhnlichem Glas das Platin erst mit einem meist bleihaltigen „Emailglas" und verschmelzen das letztere mit dem eigentlichen Röhrenglase. Es zeigte sich, daß das Emailglas durch die Metalldämpfe schwarz gefärbt wurde, und daß das vermutlich durch Reduktion in seiner Zusammensetzung geänderte Glas von dem übrigen Röhrenglas sich dann trennte. Der Übelstand wurde schließlich in sehr einfacher Weise beseitigt mit Rücksicht auf die Tatsache, daß sehr dünne Platindrähte auch ohne Zwischenmittel mit gewöhnlichem Glas zusammenhalten. An Stelle der gewöhnlich benutzten Drahtdicken wurde daher Draht von nur 0,15 mm Stärke zu den Elektroden verwendet. Die hiermit hergestellten Röhren haben, soweit meine Erfahrungen reichen, für die Entladungsversuche in Metalldämpfen anscheinend unbegrenzte Haltbarkeit. — Sehr störend war anfangs auch die Erscheinung, daß das Glas der Entladungsröhren bei den Versuchen mit Rubidium und Cäsium rasch an Durchsichtigkeit einbüßte, indem es sich braun bis schwärzlich färbte. Auch diese Störung ließ sich einfach beseitigen, da sich ergab, daß die Anwesenheit der Metalldämpfe an sich diese Bräunung noch nicht veranlaßte, sondern erst die Entladung durch den Dampf. Es färbten sich also nur solche Teile der Röhre, die direkt von den Entladungen durchströmt bzw. von ihren leuchtenden Gebilden erfüllt wurden. Daher wurden an die von der Entladung durchflossenen Teile noch Röhrenstücke angesetzt, die nur zum Durchblick und nicht als Strombahn dienten. Wurde z. B. der Helligkeitseffekt der Entladung noch dadurch verstärkt, daß man für die Beobachtung Längssicht benutzte, so erhielt die Versuchsröhre Formen wie Fig. 3 oder Fig. 4. In

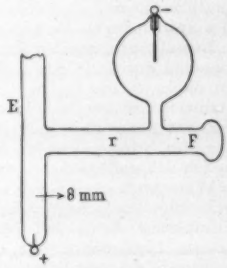


Fig. 3.

beiden Röhren dienen die Teile F, die außerhalb der Entladungsbahn liegen, nur als Fenster. Sie müssen über die Entladungsbahn mindestens 2 bis 3 cm hinausragen. — Die lichte Weite der Rohrteile, an denen das Spektrum geprüft wird, variierte in den verschiedenen Versuchen von 8 mm bis herab zu 1 mm.

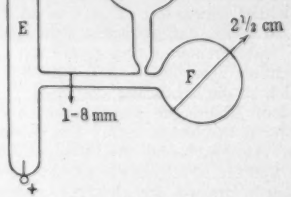


Fig. 4.

Da die Grundspektra auftreten, wenn die auf einmal übergehenden Elektrizitätsmengen relativ große Beträge erreichen, so können sie natürlich auch ohne Flasche erscheinen, wenn nur die obige Bedingung erfüllt ist, wenn die Entladung also aus irgendeinem anderen Grunde disruptiv wird. Dies tritt z. B. bekanntlich ein, wenn der induzierte Strom bei geringer Gasdichte von einer sehr kleinen Kathode ausgeht, ferner wenn eine äußere Luftstrecke eingeschaltet wird. In allen solchen Fällen kann

man Teile der Grundspektra mit den Serienspektra superponiert sehen. Endlich kann die Entladungsdichte relativ hohe Werte auch schon ohne Disruptivität der Entladung erreichen, wenn bei sehr geringen Gasdichten das Strombett sehr eng wird. Schon der Entladungsfaden selbst stellt ein sehr enges Strombett dar, vielfach aber mit nicht ganz geringer Gasdichte, weil er aus den von ihm bestrichenen Salzen durch Erhitzung und Zersetzung immer neue Dämpfe entwickelt. Die in ihm bestehende Stromdichte reicht daher nur zu ganz schwacher Entwicklung der Grundspektra aus, denen gegenüber die Serienspektra weitaus das Übergewicht behalten. Wie schon erwähnt, sieht man am Spektrum des Entladungsfadens bei Rubidium und Cäsiumsalzen nur drei bzw. vier Grundlinien. Stellt man jedoch photographische Aufnahmen der Spektra bei hinreichender Expositionszeit her, so markieren sich neben den Serienlinien schwächer aber völlig deutlich eine erhebliche Anzahl von Grundlinien. Man kann derartige Daueraufnahmen am Entladungsfaden auch unter Anwendung des Erhitzungskastens anstellen. Bei der hohen Temperatur, welche die Salze dabei annehmen, werden die bei meinen anfänglichen Versuchen[1]) vom Entladungsfaden hervorgerufenen Nachfarben, welche das Entladungslicht schwächen, hintangehalten.

Läßt man nun zu dem engen Querschnitt der Entladungsbahn noch besonders geringe Dampfdichten treten, wie man sie bei Anwendung der reinen Metalle hinreichend regulieren kann, so erhält man für Rubidium und Cäsium z. B. bei Röhren von weniger als 2 mm Weite in sehr geringen Dichten schließlich auch im Spektrum des Anodenlichtes zahlreiche direkt sichtbare Linien des Grundspektrums, während bei stärkeren Dichten, wie oben erwähnt, nur zwei von diesen Linien dem Auge schwach wahrnehmbar waren.

Die bisher erwähnten Versuche zur Gewinnung der Grundspektra machten lediglich Gebrauch von der Emission des Anodenlichtes. Jedoch ergab sich, daß auch das Kathodenlicht zu lichtstarker Entwicklung der Grundspektra benutzt werden kann, und zwar ist dann die Verwendung eines Kondensators entbehrlich.

Vor längerer Zeit schon hatte ich darauf aufmerksam gemacht[2]), daß die Entladung des Induktoriums in verdünnten Gasen an der Kathode sich so verhält, als wenn sie nicht unmittelbar von der ganzen Fläche der Kathode, sondern nur aus zahlreichen äußerst feinen Poren zwischen den Metallteilchen austräte. Farbe und Spektrum der Kathodenstrahlen in den gewöhnlichen Gasen verhalten sich dementsprechend, als wenn die Strahlen in engen Röhrchen erzeugt wären, und wenn nun in den Kathodenstrahlen der Metalldämpfe auch die Grundspektra, und zwar in beträchtlicher Helligkeit neben den Serienspektren, auftreten, so könnte dies aus dem erwähnten allgemeinen Charakter der Kathodenentladung abgeleitet werden. Jedoch sollen die Erscheinungen unabhängig von allen hypothetischen Annahmen beschrieben werden.

Es darf jedenfalls als Tatsache gelten, daß bei einer Reihe von Gasen spektrale Unterschiede zwischen Anoden- und Kathodenlicht in dem Sinne bestehen, daß bei dem Kathodenlicht neben Maximis des Anodenlichtes auch eine Anzahl von Linien auftreten, welche im Anodenlicht nur ein Kondensator hervorzurufen pflegt. So zeigt, wie schon Wüllner beobachtete, das Bandenspektrum des Kathodenlichtes in Stickstoff und verdünnter Luft auch einige Linien des Spektrums zweiter Ordnung, welches im Anodenlicht sonst nur bei hohem Druck oder in Flaschenentladungen aufzutreten pflegt. Ähnliches zeigt sich bei Sauerstoff, und ganz analoge Beobachtungen habe ich bei Brom und Jod, auch bei Quecksilberdampf gemacht. Ferner finden sich bei Argon an der Kathode neben dem Spektrum des „roten", vom Anodenlicht im induzierten Strom gelieferten Spektrums sehr zahlreiche Linien des „blauen" Flaschenspektrums. Schon dem bloßen Auge deutet sich die Differenz der Spektra beider Lichter in vielen Fällen durch die verschiedene Farbe der letzteren an. Allbekannt ist die Farbendifferenz der beiden Lichter in verdünnter Luft (rötlich und blau). In Argon ist ebenfalls das Anodenlicht rötlich, das Kathodenlicht blau. In Brom[1]) ist das Kathodenlicht gelblichgrün, das Anodenlicht pfirsichblütfarben, für Jod sind die entsprechenden Farben chamois und rötlichblau. Ganz analoge Verhältnisse walten nun auch bei der Entladung in den Dämpfen der drei hier behandelten Metalle ob. Bei Rubidium mit rosenrotem Anodenlicht ist bei hinreichender Dampfdichte das Kathodenlicht blau[2]), der

1) E. Goldstein, Wied. Ann. (4) **27**, 781, 1908.
2) E. Goldstein, Monatsber. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1876, S. 281 und Wied. Ann. 11, 838, 1880.

1) E. Goldstein, Verhandl. d. Berl. Phys. Ges. 1886, S. 38.
2) Unter der Farbe des Kathodenlichtes ist hier die Farbe der dritten Schicht des Kathodenlichtes, des sogenannten Glimmlichtes verstanden, welches die Hauptmasse des Kathodenlichtes zu bilden pflegt. Von den Färbungen der ersten und zweiten Schicht sei für diese Mitteilung abstrahiert.

Farbe des Kathodenlichtes in verdünnter Luft so ähnlich, daß ich bei der ersten Wahrnehmung zunächst glaubte, es sei Luft in den Apparat eingedrungen. Die Prüfung des Spektrums zeigte aber, daß weder Banden noch Linien des Stickstoffs auftraten, sondern daß das Spektrum lediglich ein Gemisch der beiden Linienspektra des Rubidiums war, wobei zahlreiche Linien des Grundspektrums große Helligkeit besaßen. Das Spektrum des Kathodenlichtes zeigt also das Serienspektrum und das Grundspektrum des Rubidiums gleichzeitig, etwa wie eine schwache Flaschenentladung in stark verdünntem Dampf.

Ganz analog sind die Erscheinungen für Kalium und für Cäsium. Das Kathodenlicht in Kaliumdampf ist blaßblau, und sein Spektrum zeigt alle sonst bei mittelstarken Flaschenentladungen sichtbaren Linien des Grundspektrums. Das Kathodenlicht des hinreichend dichten Cäsiumdampfes ist grünlich grauweiß bis grünstichig milchweiß, und sein Spektrum ist ebenfalls ein Gemisch des Serienspektrums mit zahlreichen Linien des Grundspektrums. Man sieht, daß bei allen drei Metallen auch die Gesamtfarbe des Kathodenlichtes übereinstimmt mit der Farbe der Kondensator-Entladungen im Anodenlicht. — Die Kathodenstrahlen des Kaliumdampfes alterieren die Durchsichtigkeit der Gefäße nicht; in Rubidium- und Cäsiumdampf aber erzeugen die Strahlen rasch eine Bräunung der Wände. Für diese Dämpfe bleibt die Beobachtung der Kathodenspektra bei den bisher abgebildeten Röhrenformen daher nur eine relativ kurze Zeit ungestört, die für photographische Fixierung der Spektra unzureichend zu sein pflegt. Jedoch konnten Röhren für beliebig lange Beobachtungsdauer hergestellt werden, indem man nach dem weiter oben skizzierten Prinzip wieder einen nur als Beobachtungsfenster dienenden Röhrenteil anfügte. Die Gefäße für die Versuche am Kathodenlicht erhielten deshalb die Form Fig. 5, wobei der 3 bis $3^1/_2$ cm weite Zylinder C um mindestens 5 cm länger ist als die Kathode K. Die Kathodenstrahlen, welche annähernd senkrecht zur Drahtkathode K sich ausbreiten, bräunen nur die von ihnen getroffenen Teile der Glaswand, also einen die Kathode an Länge nicht viel überragenden Teil des Zylinders C. Dagegen gelangen weiterhin bis ans Ende von C höchstens diffuse Strahlen von sehr geringer Lichtstärke; ihrer geringen Intensität entspricht auch eine nur minimale Einwirkung auf die Glaswand. Der Pfeil bezeichnet die Gesichtslinie bzw. die Richtung zum Spektralapparat. In diesen Röhren kommt das Kathodenlicht der Metalle mit prächtiger Helligkeit und Reinheit zur Entwicklung, und der durch den Röhrendurchmesser bedingte große Querschnitt der Lichtquelle gibt starke, der photographischen Aufnahme günstige Erleuchtung des Spektralspaltes auch bei größerem Abstande zwischen Apparat und Röhre. — Da die Kathodenlichter ihre größte Helligkeit bekanntlich nicht bei den geringsten Gasdichten zeigen, so ist es zweckmäßig, für ihre Darstellung die Metallmengen nicht ganz so gering zu nehmen wie für die Darstellung der Grundspektra im Anodenlicht. Auch können zur Erzielung stärkerer Dampfdichten stärkere Erhitzungen angewandt werden. —

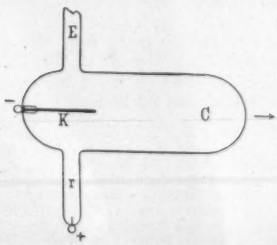


Fig. 5.

In einer weiteren Mitteilung sollen nunmehr tabellarische Zusammenstellungen von neuen Linien der Grundspektren und Abbildungen ihrer hervorragendsten Gruppen zum Vergleich mit den bekannten Serienspektren gegeben werden.

(Eingegangen 30. Mai 1910.)

Über einen Zusammenhang zwischen Bandenspektrum und chemischer Dissoziation.

Von Joh. Koenigsberger u. K. Küpferer.

Die folgenden Untersuchungen wurden mit Hilfsmitteln ausgeführt, die der Elizabeth Thompson science fund in Boston uns überwiesen hat. Wir möchten dem Board of trustees dieses Fund unseren ergebensten Dank aussprechen.

Bekanntlich kann man im sichtbaren[1]) Gebiet wohl drei Arten von Absorption gasför-

1) Es liegt nahe, daß, was hier für das sichtbare Gebiet und die Absorption gefolgert wurde, auf das gesamte Spektrum und die Emission zu übertragen; hier soll davon abgesehen werden, und die Diskussion des gewaltigen Beobachtungsmaterials, welches H. Kayser in seinem Handbuch der Spektroskopie in den jetzt vorliegenden 5 Bänden zusammengestellt hat, a. a. O. gegeben werden. Daß unsere aus Beobachtungen der Absorption gefolgerten Resultate sich in mancher Hinsicht mit den Anschauungen decken, die Lockyer, Stark, Konen, Ebert, Fredenhagen u. a. entwickelt haben, ist leicht zu sehen.

miger Substanzen unterscheiden: 1. Kontinuierliche selektive Absorption, 2. Diskontinuierliche in Linien auflösbare Bandenabsorption, 3. Diskontinuierliche Linienabsorption, die zu den Serienformeln für die Emission in Beziehung steht. Ein Analogon zu den Grundspektren von Goldstein ist in der Absorption noch nicht aufgefunden. Es sind Übergänge zwischen diesen drei Gruppen und häufiger ein gleichzeitiges Auftreten aller drei Arten, die dann trotzdem scharf unterschieden werden können, vorhanden. Es wurde versucht festzustellen, welches die Ursache der Verschiedenheit der selektiven Absorption und der diskontinuierlichen Bandenabsorption ist. Ursprünglich gingen wir von der Ansicht aus, daß die kontinuierliche selektive Absorption eine infolge der größeren Dichte gedämpfte Bandenabsorption sei, was nach den Dispersionstheorien sehr nahe lag. Im Verlauf der Untersuchung erwies sich diese Annahme als unhaltbar, dagegen ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten des diskontinuierlichen Bandenspektrums und der chemischen reversiblen einfachen Dissoziation als äußerst wahrscheinlich. — Zunächst sei kurz erörtert, warum die erste Annahme nicht haltbar ist. Es wurden Anilinfarbstoffe wie Indigoblau, Alizarin[1]), Indigorot, Cyanin, Purpurin, sowie eine Reihe gefärbter Körper, wie Dianilidoanthrachinon u. a., die wir Herrn Prof. Gattermann verdanken, unter schwachem Erwärmen in Glaskugeln evakuiert, bis der Luftdruck 0,0005 mm erreichte, dann wurden die Kugeln abgeschmolzen. Durch Regulieren der Temperatur von 15° bis 500° konnten kleine und große Dampfdrucke und damit Dichten der Farbstoffdämpfe in den Kugeln erzeugt werden. Hierbei blieb aber von einem Dampfdruck $p = 0{,}001$ mm bis etwa $p = 20$ mm Quecksilber die Absorption qualitativ gleich ausgedehnt und gleichmäßig kontinuierlich, vollkommen verschieden von kannellierten Bandenspektren. Mit sehr gutem Rowlandschen Plangitter in erster, zweiter und dritter Ordnung war eine Auflösung des Absorptionsgebietes in Linien nicht zu bewerkstelligen, die also sicher nicht vorhanden sind. Die quantitative photometrische Messung, über die der eine von uns a. a. O. berichten wird, ergab die Dämpfungskonstante, welche die Verbreiterung des Absorptionsgebietes bedingt, so groß wie im festen Zustand[2]) und unabhängig von der Dampfdichte. Dasselbe galt auch unter gleichen Bedingungen für dampfförmiges Arsen, Kadmium, Eisenchlorid, Nickelchlorid, Selen usw., alle zeigten bis etwa 500° kontinuierliche selektive Absorption, die der Lage und Größe nach gemessen wurde.

Die Dämpfung der Elektronenschwingungen ist also unabhängig von der Dichte oder den Zusammenstößen und lediglich eine intermolekulare Erscheinung. Dämpfe oder Gase können auch bei sehr geringer Dichte kontinuierliche Absorption und demgemäß auch Emission zeigen, und das entspricht unserer Ansicht nach dem normalen Zustand der Gase. Anders verhält es sich mit den Substanzen, die bei einer bestimmten Temperatur reversibel chemisch dissoziieren. Diese zeigen neben kontinuierlicher Absorption ein diskontinuierliches in Linien auflösbares Bandenspektrum. Bekannte[1]) Beispiele hierfür sind Jod, Brom, Stickstoffdioxyd, Schwefel, Mangansuperchlorid usw.; wir untersuchten außer diesen Jodtrichlorid, das ebenfalls bei höherer Temperatur dissoziiert. Es ist gerade bezüglich des letzteren von Interesse, daß sein Bandenspektrum, das mit Rowlandschen Gitter in der zweiten Ordnung von Hrn. Burger photographiert wurde, von dem des Jod und Chlor verschieden ist; außerdem zeigen sich kaum merklich das diskontinuierliche und kontinuierliche Jodspektrum und eine stärkere eigene selektive kontinuierliche Absorption, die dem Jodtrichlorid bzw. Jodchlorid angehört. Wir wollen zunächst an einem einfachen Beispiel, am Jod, dessen Dampfspannung so groß ist, daß man bei konstanter Dichte und Schichtdicke die Temperatur von 50° bis 700° variieren kann, die verschiedenen Arten des Absorptionsspektrums erörtern. Der chemische Dissoziationsvorgang ist einfach $J_2 = J + J$; er setzt bei der von uns benutzten geringen Dichte [Druck bei 60° etwa 4 mm] schon stark bei 60° C ein, und der Zerfall in das einfache Atom ist unter diesen Bedingungen bei etwa 800° merklich beendet. Man sieht bei niederer Temperatur unter 70° zuerst starke kontinuierliche selektive Absorption A vom Gelbrot bis zum Blau mit Maximum im Grün, die allmählich mit steigender Temperatur verschwindet. Bei ganz hoher Temperatur über 600° ist fast nur kontinuierliche Absorption B im äußersten Violett vorhanden, wie Lockyer zuerst festgestellt, die allmählich an

1) Reines Alizarin, wie wir es von der Badischen Anilin- und Sodafabrik gütigst erhielten, hat entgegen den Angaben von Gernez auch bis 300° erhitzt nur ein kontinuierliches Absorptionsspektrum.

2) Durch rasche Sublimation im Vakuum haben wir spiegelnde gleichmäßige Schichten von festem Indigo usw. erhalten. Die Dichten im gasförmigen Zustand wurden durch Wägung der festen Substanz, die in die Glaskugeln eingeschmolzen wurde, mit der Mikrowage von Nernst-Riesenfeld bestimmt.

1) Die Literatur soll a. a. O. eingehend berücksichtigt werden; wir verweisen hier auf H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. III.

Stärke zugenommen hat. Bei den zwischen liegenden Temperaturen bemerkt man außerdem das in Linien auflösbare Absorptionsbandenspektrum, das am besten zwischen 100° und 300° sichtbar ist und bei höheren und tieferen Temperaturen schwächer wird. Demnach gehört die Absorption A dem Molekül J_2, die Absorption B dem Atom J an und die Banden hängen höchstwahrscheinlich mit dem reversiblen Dissoziationsvorgang so zusammen, daß sie dann am stärksten sind, wenn etwa die Hälfte der Moleküle dissoziiert ist. Eine kinetische Deutung dieser Tatsachen wäre die Annahme, daß im Moment der Dissoziation[1]) oder Rekombination das Atom bzw. das Molekül (z. B. bei $N_2O_4 - 2NO_2$) kurze Zeit in einem Zustand sich befindet, in dem die Elektronen ohne innermolekulare Dämpfung schwingen und daher in diskontinuierlichen Banden absorbieren oder emittieren. Vielleicht ist das der von den Chemikern als status nascens[2]) bezeichneten Zustand, in dem die chemische Reaktionsgeschwindigkeit sehr viel größer ist. Bei größerer Dichte wird bekanntlich die Dissoziation nach höheren Temperaturen hin verlegt, das Absorptionsspektrum zeigt dann bei gleicher Schichtdicke wie früher genau den entsprechenden Gang: die kontinuierliche Absorption hält länger an, das Bandenspektrum ist bei 60° noch schwach, und das Erscheinen von B ist auch in Kaliglaskugeln nicht mehr zu erreichen. Bei Brom ist das Verhalten analog und entsprechend der größeren Dissoziationswärme: bis 150° ist die kontinuierliche Absorption von Violett bis Grün vorhanden, die Br_2 entspricht bei einer Dichte, die einen Dampfdruck von etwa 10 mm bei 15° bewirkt, überwiegend, daneben tritt allmählich das Bandenspektrum auf. Die kontinuierliche Absorption von Br_2 wird mit steigender Temperatur schwächer; das Bandenspektrum erreicht sein Maximum höher als Jod, etwa bei 500°. — Bei Schwefel tritt entsprechend der erst bei höheren Temperaturen erfolgenden Dissoziation S_2 in S_3 das diskontinuierliche Bandenspektrum erst bei höheren Temperaturen (etwa 300°) und geringen Dichten auf. Der Zerfall S_6 in S_2 scheint kein Bandenspektrum im sichtbaren zu geben. Außerdem ist stets sehr stark die wohl dem Molekül S_2 entsprechende sich bis in das Blau erstreckende kontinuierliche Absorption vorhanden, die mit steigender Temperatur allmählich abnimmt. Analog verhalten sich die andern Substanzen. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei reversibler Dissoziation die kontinuierlichen Absorptionsspektra der Bestandteile und das in Linien auflösbare Bandenspektrum des Dissoziationsvorgangs auftritt. Dagegen verschwindet das Bandenspektrum, wenn die Mehrzahl der Moleküle dissoziiert oder assoziiert ist. Da im allgemeinen merkliche Dissoziation bei größerer Dichte erst bei hohen Temperaturen eintritt, wird man, um in Glasgefäßen arbeiten zu können, bei geringen Dichten und um die Linien möglichst dunkel zu sehen mit großen Schichtdicken beobachten müssen. In der Tat ist es eine empirisch schon mehrfach gefundene Tatsache, daß die Bandenspektra bei Vermehrung der Schichtdicke, nicht über der Dichte deutlicher werden. Sowie die Dichte eine andere ist, variiert auch die Intensität des Bandenspektrums und daher die früheren sich häufig widersprechenden Angaben. Auch sieht man leicht, daß die von Forschern wie Lockyer, Leveing und Dewar u. a. erörterte Frage, ob das Bandenspektrum dem assoziierten oder dissoziierten Molekül zukommt, wohl gegenstandslos ist. Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Elementen, wo nur ein Zerfall in Atome, so bei Jod, Brom, Chlor, Schwefel, Selen bei leicht erreichbaren Temperaturen eintritt. Bei Stickstoff, Wasserstoff u. a. sind die Dissoziationswärmen für den Zerfall in Atome so groß, daß erst über 1500° ein Zerfall und ein Bandenspektrum zu erwarten wäre. Bei Sauerstoff kompliziert sich der Vorgang durch Bildung von Ozon und ähnlicher Polymere. Ein ziemlich einfacher Zerfall findet auch bei Verbindungen wie JCl_3, N_2O_4 statt. Dagegen scheint es, daß Dissoziation mit doppelter Umsetzung, wie $2JH = H_2 + J_2$ oder $NH_4CO_3 = NH_3 + H_2O + CO_2$ usw. kein Bandenspektrum bedingt. Hier sind die schwingenden Valenzelektronen gleich wieder anderweitig gebunden und gedämpft. — Nach dem Verhalten der Halogene zu urteilen, müßte schon, falls bei der Zerfallsdissoziation eines Gases von einer Komponente etwa 0,0001 vorhanden ist, bei einer Schichtdicke von 50 cm, Druck von 760 mm und 0° ein Bandenspektrum wahrnehmbar sein. Auch das Absorptionsbandenspektrum einiger Metalldämpfe, die angenähert einatomig sind, aber bei niedriger Temperatur assoziieren können, ist vielleicht hierauf zurückzuführen. Die maximale Deutlichkeit des Bandenspektrums bei gleich bleibender Schichtdicke ist in obigen Fällen durch den Wert $\frac{x^2}{1-x} = 1$, wo x

1) Ob etwa bei dem nicht umkehrbaren chemischen Zerfall oder der Bindung analoge Erscheinungen auftreten, haben wir noch nicht feststellen können, weil dies wegen der momentanen Wirkung weit größere experimentelle Schwierigkeiten bietet und nur direkte Beobachtung mit dem Auge zuläßt.

2) Wenn auch der Zustand nur kurze Zeit gegeben ist, so dürften gleichwohl die Dispersionstheorien und das Gesetz von Kirchhoff über Emission und Absorption Geltung haben.

3) Vgl. Preuner u. Schupp, Zeitschr. f. phys. Chem. **68**, 129, 1909. Bei 10 mm Druck und 400° ist 5, 52 und etwas 5 vorhanden.

den Dissoziationsgrad bedeutet, gegeben. Für dieses x ist nämlich die Zahl der Dissoziationen und Assoziationen bei den Zusammenstößen am größten. Die zugehörige Temperatur bzw. Dichte kann mit Hilfe bekannter thermodynamischer Gleichungen aus der Dissoziationswärme berechnet werden.

Es könnte aber noch auf andere Art als durch Temperatursteigerung eine dauernde chemische Dissoziation und Rekombination in Gasen stattfinden, nämlich durch ultraviolettes Licht. Die kurzwellige Strahlung veranlaßt, wie P. Lenard gefunden hat, wenn sie von dem Gas absorbiert wird, erstens eine Ionisation und zweitens chemische Assoziationen und Dissoziationen, bei denen ein Gleichgewichtszustand eintritt. So bildet sich z. B. in Sauerstoff durch Belichtung nach E. Warburg eine bestimmte Menge Ozon. Die ionisierende Wirkung könnte Anlaß zum Auftreten eines Serienspektrums geben, die chemische Wirkung ein Bandenspektrum in Absorption verursachen. Dies würde natürlich nur gelten, wenn das ultraviolette Licht Wellenlängen besitzt, die in das Bereich der selektiven Absorption der Dämpfe fallen. Daher könnte, wo diese Annahme zutrifft, das Bandenspektrum[1]), wenn es sekundärer Entstehung ist, nicht erscheinen, wenn nur mit ultravioletem Licht von der Wellenlänge der betreffenden Bande belichtet wird.

1) Eine Anzahl organischer Substanzen, hauptsächlich Benzolderivate und einige organische, wie Ammoniak, zeigen als Dampf im Ultraviolett und vielleicht auch im Ultrarot in Linien auflösbare Banden. Die Erörterung der damit zusammenhängenden chemischen Fragen, würde hier zu weit führen.

(Eingegangen 18. Juni 1910.)

Über den photoelektrischen Effekt an Zink in Hexan.

Von G. Jaffé.

Die vollständige Analogie, welche gut gereinigtes Hexan beim Elektrizitätsdurchgang mit einem dichten Gase zeigt, legte die Frage nahe, ob sich der photoelektrische Effekt an einem in Hexan eingebetteten Metalle nachweisen läßt. In der Tat gelang dieser Nachweis mit Hilfe des nachstehend abgebildeten Apparats (Fig. 1). Es ist ein Plattenkondensator mit Schutzring; die eine Elektrode E_1 ist auswechselbar und ruht auf den Glasisolationen i; die andere, E_2, (5 cm Durchmesser), besteht aus einem Kupferring, der mit feinem Kupferdrahtnetz überspannt ist. Durch das Quarzfenster Q und die Maschen des Drahtnetzes fällt das erregende Licht auf die zu untersuchende Elektrode E_1. Der Schutzring R besteht wie E_2 aus Kupfer, E_1 bei den bisherigen Versuchen aus Zink; der Rest des Kondensators ist aus Messing hergestellt. (Störungen durch Kontaktpotentiale sind bei den hohen zur Verwendung gelangenden Potentialen nicht zu befürchten.) Durch drei Mikrometerschrauben S, die mit Stahlspitzen auf Stahlplatten ruhen, kann der Deckel des Kondensators samt Elektrode und Schutzring verstellt werden; auf diese Weise gelingt es, den Elektrodenabstand zu variieren, ohne daß sich die Dicke der Flüssigkeitsschicht ändert, welche das Licht zu durchsetzen hat, um zur belichteten Oberfläche zu gelangen.

Die Elektrode E_1 steht mittels des Drahtes D mit einer Hochspannungsbatterie in Verbindung, E_2 mit der Meßvorrichtung. Die Isolation von E_2 besteht aus zwei Quarzplatten, die planparallel geschliffen und durchbohrt sind (J_1 und J_2). Die zu messenden Ströme wurden mit der Curieschen Piezoquarz-Vorrichtung kompensiert und auf diese Weise in absolutem Maß bestimmt.

Als Quelle für das ultraviolette Licht diente eine Hochdruckquecksilberlampe aus Quarz (in etwa 15 cm Entfernung von Q). Die Intensität

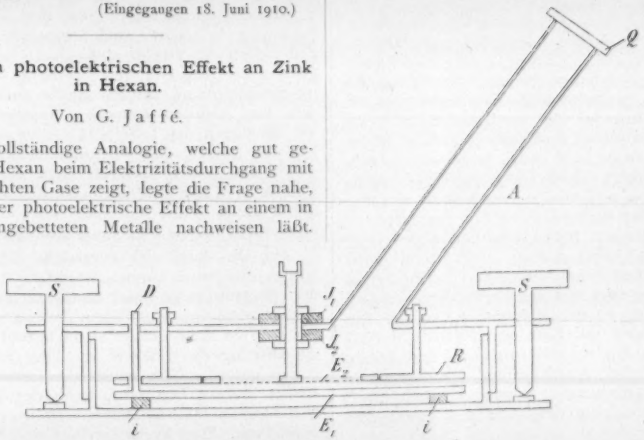


Fig. 1.

dieser Lichtquelle erwies sich als sehr konstant, sobald sich die Lampe eingebrannt hatte, was etwa 20 Minuten erforderte.

In Tabelle I und II sind zwei Versuchsreihen mitgeteilt, welche in analoger Weise mit Luft von Atmosphärendruck und mit Hexan aufgenommen sind. Da der Effekt in Hexan klein ist, muß das zur Verwendung gelangende Hexan sehr rein sein, damit nicht seine Eigenleitfähigkeit den photoelektrischen Effekt überdeckt, doch erwies es sich nicht als nötig, bis zum äußersten erreichbaren Reinheitsgrad zu gehen, was die Untersuchung sehr erschwert hätte. Die Eigenleitfähigkeit wurde als Korrektion vor und nach jeder Belichtung bestimmt, und betrug immer weniger (meist beträchtlich weniger) als 10 Proz. des photoelektrischen Stromes. Die Zahlen der Tabelle II geben nur diesen, nach Abzug der Eigenleitfähigkeit.

Tabelle I.

Luft.

Feld in $\frac{V}{cm}$		1000	2000	3000
Plattenabstand	1 mm	22,0	29,7	41,8
	2 „	22,6	33,3	60,1
	3 „	22,0	33,0	55,0

Tabelle II.

Hexan.

Feld in $\frac{V}{cm}$		1000	2000	3000
Plattenabstand	1 mm	0,139	0,364	0,625
	2 „	0,155	0,368	0,641
	3 „	0,165	0,403	0,710

Wegen der lichtelektrischen Ermüdung des Zinks war es notwendig, den Gang der Erscheinung mit der Zeit zu beobachten; dieses ist stets geschehen, und danach sind die Zahlen je einer Tabelle auf einen gemeinsamen Zeitpunkt reduziert. Der Gang betrug im allgemeinen etwa 0,1 Proz. in der Minute, und eine Versuchsreihe dauerte $1^1/_2$ bis 2 Stunden.

Die Tabellen geben den Betrag des lichtelektrischen Stroms in Amp. 10^{-13} pro cm^2 Oberfläche an, und zwar als Funktion der Feldstärke (in Volt pro cm) und des Elektrodenabstandes; die Zinkplatte ist natürlich immer Kathode. Die Beobachtungen mit Luft zeigen ganz den Charakter, wie ihn schon Stoletow[1]) und andere Beobachter bei Atmosphärendruck festgestellt haben: unvollständige Sättigung bei steigendem Potential und Unabhängigkeit des Stroms vom Plattenabstand, wenn er als Funktion der Feldstärke $\left(\frac{V}{cm}\right)$ dargestellt wird. Durch die letztere Eigenschaft charakterisiert sich die Erscheinung als Oberflächeneffekt. Über die mangelnde Sättigung wird noch zu reden sein.

Die Zahlen für Hexan ergeben ein durchaus analoges Verhalten, nur ist das Ansteigen des Stroms mit dem Potential wesentlich stärker, auch ist ein geringes Anwachsen des Stroms mit dem Plattenabstand bei gleichen Feldwerten unverkennbar. Die letztere Tatsache läßt sich so deuten, daß sich ein geringer Volumeffekt über den Oberflächeneffekt lagert, oder mit andern Worten, daß durch das ultraviolette Licht am Hexan selbst der lichtelektrische Effekt ausgelöst wird. Eine solche Wirkung kann sich natürlich nur als Volumionisation geltend machen, und ihr Eintreten ist auch durchaus wahrscheinlich, da das Licht im Hexan Absorption erleidet. Immerhin bedarf dieser Punkt einer weiteren Nachprüfung, da bisher weder die Plattenabstände noch die Korrektionen für die lichtelektrische Ermüdung genau genug bestimmt sind, um den Effekt — bei seiner Kleinheit — unbedingt sicherzustellen.

Was nun die relative Stärke des Oberflächeneffekts in Hexan und in Luft betrifft, so ist zu bemerken, daß die beiden Versuchsreihen nicht auf den gleichen Zeitpunkt bezogen sind und auch nicht der gleichen Strahlungsintensität entsprechen. Um bei Luft auf bequem meßbare Ströme zu kommen, war eine Blende eingefügt worden, welche die Intensität auf 4,5 Proz. heruntersetzte; um der Ermüdung Rechnung zu tragen, sind ferner 48 Proz. von den Zahlen für Hexan abzuziehen, so daß insgesamt die Angaben der Tabelle I mit 43 zu multiplizieren sind, um auf gleiche äußere Intensität und gleichen Zeitpunkt bezogen zu sein, wie diejenigen der Tabelle II. Aber auch nach Berücksichtigung dieses Umstandes sind die Angaben der beiden Tabellen nicht vergleichbar, weil ja das Licht bei den Versuchen mit Hexan durch dieses selbst absorbiert wird und darum geschwächt an die Zinkplatte gelangt.

Um die dabei sich ergebende Schwächung berücksichtigen zu können, wurde die Absorption des photoelektrisch wirksamen Lichtes durch Hexan gemessen. Zu diesem Zwecke wurde das Rohr A am Kondensator abgeschraubt und auf die Öffnung des Deckels ein Trog mit Quarzboden gesetzt. Nun wurde der lichtelektrische Effekt in Luft bestimmt, wenn der Trog entweder leer oder bis zu bekannten Höhen mit Hexan gefüllt war. Zwei Versuchsreihen sind in Tabelle III mitgeteilt. Unter d ist die vertikale Dicke der

1). A. Stoletow, C. R. 108, 1241, 1889.

Hexanschicht in Millimetern zu verstehen; die Strahlen durchsetzten dabei diese Schicht, wie ja auch im Kondensator, unter einem Winkel von etwa 35°. Die Reihen a und b unterscheiden sich dadurch, daß b drei Tage später aufgenommen wurde als a, so daß inzwischen der Ermüdungsprozeß fortgeschritten war; dabei war die Zinkplatte in der Zwischenzeit so gut wie gar nicht belichtet worden. Es ergibt sich, daß bei weitem die größte Menge des wirksamen Lichts durch die ersten Millimeter Hexan absorbiert wird, und daß es für die dann noch verbleibenden Strahlen ziemlich durchsichtig bleibt. (Nach einer photographischen Aufnahme, welche Herr Harnack die Freundlichkeit hatte, für mich herzustellen, läßt Hexan Licht bis etwa zur Wellenlänge 271,45 $\mu\mu$ durch.)

Tabelle III.

d	0	4	8	12	16
a	42,9	7.97	6,21	5.56	5,34
b	38,7	5,90	4,11	3.57	3,36
b/a	0,905	0,740	0,662	0,642	0,630

Aus Tabelle III ergibt sich aber ferner, daß $\frac{b}{a}$ nicht konstant ist; es ist dieses eine Bestätigung der bekannten Tatsache, daß die Ermüdung (auch wenn sie im Dunkeln erfolgt!) Funktion der Wellenlänge ist. Insbesondere steht die hier beobachtete Erscheinung, daß die Ermüdung für das vom Hexan durchgelassene (also langwellige) Licht schneller erfolgt als für das kurzwellige Licht, in Übereinstimmung mit einer früheren Beobachtung von v. Schweidler[1]).

Nach alledem ist eine quantitative Vergleichung der Lichtwirkung am Zink in Luft und in Hexan nicht ganz leicht durchzuführen, und es kann sich hier nur darum handeln, die Größenordnung festzustellen. Benutzt man die Versuchsreihe a der Tabelle III, die gleich nach den Versuchen der Tabelle I aufgenommen wurde, und berücksichtigt, daß sich höchstens 8 mm Hexan (in Wahrheit beträchtlich weniger) über der Platte E_1 befanden, so folgt, daß mindestens 14,5 Proz. des wirksamen Lichtes an die Zinkplatte gelangten. Multipliziert man also die Zahlen der Tabelle I mit $43 \times 0{,}145$, so erhält man Zahlen, die mit denen der Tabelle II vergleichbar und eher zu klein als zu groß sind. Bei 1 mm Elektrodenabstand und 1000 $\frac{\text{Volt}}{\text{cm}}$ Feldstärke ist also die Wirkung in Luft

$$\frac{22 \times 43 \times 0{,}145}{0{,}139} = 988 \text{ mal so groß}$$

wie in Hexan. Die gesamte, von der Zinkplatte ausgehende Kathodenstrahlung erzeugt also in Hexan etwa 1000 mal so wenig Ionen wie in Luft, wenn sie vollständig absorbiert wird (denn das ist schon in einer sehr dünnen Schicht der Fall). Im übrigen ist dieses Verhältnis sehr stark abhängig von der Feldstärke und dem Ermüdungszustande der Zinkplatte.

Es ist nicht ohne Interesse, denselben Quotienten für eine härtere Strahlung, als es die lichtelektrischen Kathodenstrahlen sind, zu untersuchen. Nach früheren Beobachtungen des Verfassers[1]) läßt sich die durch sehr schnelle β-Strahlen und γ-Strahlen in Petroläther erzeugte Ionisation (soweit sie gesättigt werden kann) als Funktion des Plattenabstands darstellen in der Form

$$a = q\,d + q'.$$

Hier rührt das Glied q' von der (weichen) Sekundärstrahlung her, das erste Glied dagegen von der Volumionisation durch die harte Strahlung und zwar mit dem Werte $q = 1{,}93$. Für Versuche, welche gleichzeitig mit den erwähnten, bei gleicher Strahlungsintensität mit Luft im Kondensator angestellt wurden, läßt sich die resultierende Ionisation in analoger Weise durch den Ausdruck

$$A = Q \cdot d + Q'(1 - e^{-kd})$$

darstellen. Hier bezieht sich das erste Glied wieder auf die Volumionisation und das zweite auf die Sekundärstrahlung (die hier noch nicht vollständig durch die Luftschicht von 1 mm Dicke absorbiert wird). Bei gleicher Einheit hat Q den Wert 0,085. q und Q sind nun auf gleiche Volumina Petroläther bei Luft bezogen, es soll aber die Wirkung gleicher absorbierter Strahlungsmengen verglichen werden. Man kann dafür in erster Annäherung annehmen, daß die Absorption der sehr harten Strahlung proportional der Dichte erfolgt (für verschiedene flüssige Dielektrika ist das in der zitierten Arbeit noch speziell gezeigt worden). Dividiert man also q und Q noch durch die Dichte des Petroläthers bzw. der Luft (0,681 bzw. 0,00123), so erhält man Zahlen, welche den durch gleiche absorbierte Strahlungsmengen erzeugten Ionisationen proportional sind, und findet so, daß durch gleiche Strahlungsmengen in Luft 24 mal so viel Ionen erzeugt werden, wie im flüssigen Medium. Bei der harten Strahlung liegt also das Verhältnis für Hexan günstiger als bei der lichtelektrischen Strahlung. Dieser Befund läßt sich leicht erklären, wenn man annimmt, daß die Geschwindigkeit, welche ein Kathodenstrahl mindestens haben muß, um Ionisation erzeugen zu

1) E. v. Schweidler, Wien. Ber. 112, 974, 1903.

1) G. Jaffé, Ann. d. Phys. 24, 257, 1907.

können, für Hexan wesentlich höher liegt als für Luft.

Auf dieselbe Weise läßt sich auch wohl der Umstand erklären, daß der lichtelektrische Strom in Hexan schneller mit dem Potential ansteigt als in Luft. Zunächst muß die Frage aufgeworfen werden, wie dieses Ansteigen überhaupt — auch für Luft — zu deuten ist. Nach den bekannten Ionenbeweglichkeiten wäre in dem Gebiete von 1000—3000 $\frac{V}{cm}$ vollständige Sättigung zu erwarten; andrerseits ist Ionisation durch Ionenstoß noch nicht anzunehmen (dann müßte der Strom mit dem Plattenabstand wachsen). Es darf auch nicht angenommen werden, daß die Zahl der aus dem Metall austretenden Kathodenstrahlteilchen durch das Feld vergrößert wird, weil dann nicht — wie es doch der Fall ist — bei sehr niedrigen Gasdrucken vollständige Sättigung beobachtet werden könnte. Dagegen läßt sich die Erscheinung erklären, wenn man annimmt, daß die aus dem Metall ausgetretenen Elektronen durch das äußere Feld eine Beschleunigung erfahren, welche sie zu wirksameren Ionisatoren macht, sei es nun, daß die langsameren von ihnen die zur Ionisation notwendige Geschwindigkeit erst erreichen, oder daß die schnelleren mehr Ionen auf ihrer Bahn erzeugen, bevor sie völlig absorbiert sind. Wahrscheinlich wird beides zugleich stattfinden; daß mindestens einige der lichtelektrischen Elektronen auf ihrer Bahn mehr als ein Ion erzeugen, folgt daraus, daß der lichtelektrische Strom bei höheren Drucken größer ist als der Sättigungswert bei den niedrigsten Drucken. Der hier vertretene Standpunkt widerspricht durchaus nicht der bekannten Tatsache, daß langsame Kathodenstrahlen „bessere Ionisatoren" sind als schnelle, denn es handelt sich hier nicht um die auf gleichen Wegstrecken, sondern um die bei vollständiger Absorption erzeugten Ionenzahlen; auch ist die ausgesprochene Hypothese nicht identisch mit der des Ionenstoßes, denn es wird ja nicht angenommen, daß ein im Gase bereits erzeugtes Ion seinerseits durch Stoß weitere Ion hervorbringt, sondern nur daß die aus dem Metall stammenden freien Elektronen wirksamere Ionisatoren werden, in dem doppelten, oben angedeuteten Sinne. Darum behält auch die Erscheinung den Charakter eines Oberflächeneffekts. Schließt man sich nun dieser Auffassung an, so erklärt sich das stärkere Ansteigen des Stromes in Hexan aus der bereits angeführten Tatsache, daß sich das Verhältnis der Ionisationen in Gas und Hexan für härtere Strahlen zugunsten des Hexans verschiebt.

Was die lichtelektrische Ermüdung betrifft, so scheint sie im Hexan schneller vor sich zu gehen als in Luft. Ob darin nur der Einfluß der Wellenlänge des wirksamen Lichts liegt (s. o.) oder auch ein spezifischer Einfluß des Hexans, muß vorläufig dahingestellt bleiben. Die Ermüdung erfolgt auch im Dunkeln; sie beträgt in den ersten 24 Stunden etwa 3,5 Proz. in der Stunde.

Bei umgekehrter Feldrichtung ließ sich in Luft noch ein kleiner Effekt wahrnehmen, der offenbar von der Wirkung des Lichts an der Drahtnetzelektrode herrührte; in Hexan ließ sich keine Wirkung mehr nachweisen.

Zum Schluß möge noch eine merkwürdige, oft wiederholte Beobachtung mitgeteilt werden. Bei Ausführung der Absorptionsbestimmungen zeigte es sich, daß nach Zwischenschalten oder Entfernen des Absorptionstrogs der neue Gleichgewichtszustand sich nicht momentan, sondern erst nach einigen Minuten herstellte. Beim Schwächen der Lichtquelle blieb der Effekt zunächst zu groß, beim Wiederherstellen der alten Lichtstärke zu klein, doch war der zweite Fall weniger deutlich ausgeprägt. In Fig. 2 ist eine solche Beobachtung graphisch wiedergegeben;

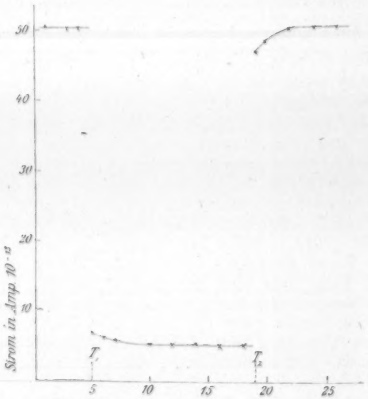


Fig. 2.

zur Zeit T_1 wurde ein Quarztrog mit 12 mm Hexan zwischengeschaltet, zur Zeit T_2 wieder entfernt; es zeigt sich deutlich die „Nachwirkung".

Diese Beobachtung widerspricht direkt einer früheren Feststellung von Stoletow[1]); dieser zeigte nämlich durch einen sinnreichen Versuch, daß der lichtelektrische Effekt in weniger als $^1/_{1000}$ Sekunde nach Einsetzen des Lichts seinen

1) A. Stoletow, l. c.

vollen Betrag erreicht. Ob im vorliegenden Falle der Umstand mitspricht, daß nicht nur die Lichtintensität, sondern auch die Natur des Lichts geändert wird, oder ob der Effekt aus irgendeinem Grunde nur scheinbar ist, muß eine nähere Untersuchung lehren. Ebenso bleibt noch zu untersuchen, ob sich der lichtelektrische Effekt auch an anderen Metallen und in anderen flüssigen Isolatoren nachweisen läßt; insbesondere dürfte die Frage von Interesse sein, ob die Alkalien ihre Empfindlichkeit für gewöhnliches Licht auch in flüssigen Dielektriken beibehalten.

Ergebnisse.

Der lichtelektrische Effekt läßt sich an Zink in Hexan bei Benutzung von ultraviolettem Licht nachweisen.

Die relative Stärke des Effekts in Luft und in Hexan hängt von der Feldstärke, der Natur des Lichts und dem Ermüdungszustande des Zinks ab. In einem speziellen Falle war die Wirkung in Hexan etwa 1000 mal so klein wie in Luft.

Für härtere Strahlung ist das Verhältnis für Hexan günstiger; daraus erklärt sich die Abhängigkeit von der Feldstärke.

Die Absorption des wirksamen Lichtes durch Hexan wurde untersucht.

Über den Oberflächeneffekt scheint sich in Hexan ein geringer Volumeffekt zu lagern.

Die Herstellung des Gleichgewichtszustandes an Zink in Luft bei Änderung der Intensität und Zusammensetzung des Lichts scheint Zeit zu erfordern.

Leipzig, Physikalisches Institut, Mai 1910.

(Eingegangen 6. Juni 1910.)

Pseudoisotropie und Schillerfarben bei flüssigen Kristallen.

Von O. Lehmann.

In einer vor kurzem erschienenen Notiz[1]) berichtet F. Giesel über eine interessante Beobachtung, die er bei den Schillerfarben der flüssig-kristallinischen Cholesterinester gemacht hat, daß nämlich diese Farben sowohl im reflektierten wie im durchgehenden Licht zirkularpolarisiert sind und zwar in beiden Fällen entgegengesetzt. Daraus zieht er den Schluß, die von mir gegebene Erklärung der Farbenerscheinungen sei unzutreffend. Daß ich die Farben schon 1888 (in einem Briefe vom 13. April an Herrn Fr. Reinitzer[1])) „Zirkularpolarisationsfarben" genannt habe, ist ihm augenscheinlich unbekannt. Er gelangt zu seinem Urteil, weil R. Schenck[2]) (unter Außerachtlassung meiner früheren Publikationen) sich äußert: „Seiner (Lehmanns) Meinung nach ... würde ein solches System eine gewisse Ähnlichkeit besitzen mit den Monochromen Christiansens, deren Farbenerscheinungen Siedentopf zu den bei den Cholestearinverbindungen beobachtbaren in Parallele gestellt hat .... Die Auffassung Lehmanns und Siedentopfs erscheint nicht unplausibel, unter allen Umständen müsse aber bei der künftigen theoretischen Behandlung auf die Zirkularpolarisation Rücksicht genommen werden, die doch ein wesentliches Moment bei dem Phänomen zu sein scheint".

Da hieraus folgt, daß sowohl Herrn Schenck wie Herrn Giesel die vorhandene Literatur über die Schillerfarben und der damit in Zusammenhang stehenden Pseudoisotropie nicht bekannt ist, sehe ich mich genötigt, die wichtigsten Punkte etwas eingehender zusammenzustellen.

In unvollkommener Weise waren die Farbenerscheinungen schon mehrfach beobachtet[3]), ehe Reinitzer[4]) die allgemeine Aufmerksamkeit darauf lenkte und im Verein mit dem bekannten Kristallographen V. v. Zepharovich eingehende, indes erfolglose Versuche zu ihrer Aufklärung unternahm. Der Mineraloge v. Zepharovich, mit welchem ich aus anderer Ursache in Briefwechsel stand, veranlaßte Herrn Reinitzer sich an mich zu wenden. Dieser schrieb mir am 14. III. 1888: „Schmilzt man die Substanz vorsichtig auf einem Objektträger und bedeckt sie mit einem Deckglase, so kann man schon unter einem gewöhnlichen, noch besser unter einem Polarisationsmikroskop die Ursache der Erscheinung auffinden.[5]) Beobachtet man die Substanz bei gekreuzten Nicols, so treten beim Abkühlen in derselben plötzlich sternförmige Gruppen von Kristallen[3]) auf, welche farblos und helleuchtend auf dunklem Grunde erscheinen. Sie haben das Aussehen von rhombischen Blättchen. Dabei ist der übrige Teil der Substanz flüssig, wovon

1) F. Giesel, diese Zeitschr. **11**, 192, 1910.

1) Fr. Reinitzer, Ann. d. Phys. **27**, 219 (Zeile 3 von unten), 1908.

2) R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**, 608, 1910.

3) Planer, Lieb. Ann. **118**, 25, 1861; Löbisch, Ber. d. d. chem. Ges. **5**, 513, 1872; Kaymann, Bull. soc. min. **47**, 898, 1887.

4) Fr. Reinitzer, Wien. Sitzungsb. **94** (2), 719 und **97** (1), 167, 1888.

5) An anderer Stelle werden dieselben ausdrücklich als „fest" bezeichnet, was übrigens damals als selbstverständlich galt, trotz meiner Entdeckung plastischer Kristalle bei Jodsilber (1876).

man sich durch Tupfen auf das Deckglas, wobei die Kristalle herumschwimmen, überzeugen kann. Bald nachher erstarrt die Substanz vom Rande her allmählich und zwar in ihrer ganzen Masse in großen, strahlig aggregierten Nadeln, welche prächtige Polarisationsfarben zeigen. Vor dem vorschreitenden Rande dieser zweiten Kristallisation schmelzen die ersten Kristalle sichtlich zusammen. Die anfangs erwähnte, im Haarröhrchen (und überhaupt in dünnen Schichten) wahrnehmbare Farbenerscheinung dürfte somit durch Farben dünner Blättchen, herrührend von der ersten Kristallisation erzeugt werden. Der Wechsel dieser Farben dürfte auf dem allmählichen Dickerwerden dieser Kristalle beruhen". Diese Beobachtungen bezogen sich auf Cholesterylazetat. Bezüglich des Cholesterylbenzoat schrieb Reinitzer weiter:

„Dieses verhält sich im ganzen dem vorigen Körper sehr ähnlich. Es tritt hier aber noch eine Erscheinung hinzu. Die Substanz zeigt nämlich zwei Schmelzpunkte, wenn man sich so ausdrücken darf. Bei 145,5° schmilzt sie zunächst zu einer trüben, jedoch völlig flüssigen Flüssigkeit. Dieselbe wird erst bei 178,5° plötzlich völlig klar. Läßt man nun auskühlen, so tritt zunächst eine violette und blaue Farbenerscheinung auf, die aber rasch verschwindet, worauf die Masse milchig trübe, aber flüssig bleibt. Beim weiteren Abkühlen tritt dann abermals die violette und blaue Farbenerscheinung auf und gleich darauf erstarrt die Substanz zu einer weißen kristallinischen Masse. Durch Beobachtung unter dem Mikroskope in der oben angegebenen Weise läßt sich leicht folgendes feststellen. Beim Auskühlen treten auch hier zuerst sternförmige, später große strahlig nadlige Aggregate auf. Die ersteren bewirken die Trübung. Beim Schmelzen der festen Substanz zur trüben Flüssigkeit wird die Trübung jedoch nicht durch Kristalle, sondern durch eine Flüssigkeit bewirkt, welche in der geschmolzenen Masse ölige Streifen bildet und bei gekreuzten Nicols hell erscheint. Es ist offenbar die bei höherer Temperatur schmelzende Modifikation der Substanz, aber im nicht kristallisierten Zustande. Der Wechsel von Farbenerscheinung-Trübung dürfte sich so erklären lassen, daß die beim Abkühlen entstehenden Kristalle zunächst rasch so sehr an Dicke zunehmen, daß sie die Farben dünner Blättchen nicht mehr zeigen, sondern die Flüssigkeit nur trüben. Bei der dann folgenden Auflösung werden sie wieder dünner und es tritt daher die Farbenerscheinung nochmals ein.

Dies sind die beobachteten Erscheinungen. Am auffallendsten erscheint mir nun zunächst das gleichzeitige Auftreten von Kristallen und amorpher geschmolzener Masse, welcher Zustand beim Azetat nur kurze, beim Benzoat aber längere Zeit dauert, ohne daß sich die Substanz ihrer ganzen Masse nach in die sternförmigen Kristalle verwandeln würde. Da ich die Erscheinungen der physikalischen Isomerie nicht so genau kenne, so weiß ich nicht, ob ähnliches bei anderen Substanzen schon beobachtet ist und würde Euer Wohlgeboren diesbezüglich um Auskunft bitten. Die Erscheinung macht nämlich den Eindruck, wie wenn sich die Substanz bei der betreffenden Temperatur in zwei verschiedene Körper trennen würde".

Reinitzers Sendung ging bei mir ein zu einer Zeit als ich mich lebhaft beschäftigte einesteils mit dem Begriff ölartig fließender Kristalle, welche ich bei Jodsilber gefunden zu haben glaubte[1]), anderenteils mit der Vorstellung breiartiger Kristallmassen, von einer dem Kolloidalzustand nahestehenden Feinheit [wegen der äußerst geringen Größe der einzelnen (mikroskopisch nicht mehr erkennbaren) Kristalle], durch welche sich (in Übereinstimmung mit Quincke) die von mir und anderen bei den Myelinformen des Ammoniumoleats[2]) beobachteten Erscheinungen anscheinend ohne Zwang erklären ließen.

Von den von Reinitzer erwähnten Erscheinungen: 1. Trübung der Masse, 2. ölige Streifen, 3. isotrope Flüssigkeit neben Kristallen und 4. Schillerfarben hatte ich bei Jodsilber nichts beobachtet. Vor allem sah ich aber bei Reinitzers Präparaten ebensowenig wie Reinitzer selbst deformierbare Kristallindividuen wie sie Jodsilber zeigt (weil die Kriställchen des Cholesterylbenzoats sehr klein und nicht durch Mutterlauge getrennt waren, außerdem meist am Glase hafteten, sich also wie starre Kriställchen verhielten). So konnte ich denn zunächst Reinitzer nur beistimmen, daß es sich um eine breiartige Masse sehr feiner Kristallamellen handelte, um so mehr als auch das als solche betrachtete Ammoniumoleat bei Durchsicht trüb erschien und zwischen gekreuzten Nicols helle ölige Streifen auf dunklem Grund zeigte, ganz wie Cholesterylbenzoat. Daß man aber die Schillerfarben nicht einfach als Farben dünner Blättchen deuten könne, daß vielmehr die optischen

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **24**, 26, 1885; Molekularphysik **1**, 232, Fig. 107, 1888 (dazu S. 826, Fig. 351 u. 352 u. S. 848); Wied. Ann. **38**, 398, 1889. Vgl. auch das Kapitel „Plastizität" in meiner Molekularphysik **1**, 57—76, 1888.

2) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 522, Fig. 279 u. 280, 1888. Vgl. ferner das Kapitel über Niederschläge, a. a. O. S. 501—579.

Erscheinungen bei derartigen breiartigen Massen dünner Kristallamellen und einer isotropen Flüssigkeit sehr verwickelte sein müssen, die zur Erzeugung von elliptisch- und zirkularpolarisiertem Licht bzw. zu Drehung der Polarisationsebene Anlaß geben würden[1]), war mir ohne weiteres vollkommen klar, da ich nicht lange zuvor ein ausführliches Referat über die einschlägigen theoretischen Arbeiten von E. Mallard für die Zeitschrift für Kristallographie[2]) erstattet hatte.

In der Tat konnte ich leicht elliptische und zirkulare Polarisation, sowie Drehung der Polarisationsebene bei Reinitzers Präparaten konstatieren, worüber ich diesem brieflich berichtete, weiter auch in meiner Molekularphysik[3]), nachdem mir Reinitzer am 10. IV. 1888 geschrieben hatte: „Bezüglich der Veröffentlichung Ihrer Ergebnisse in einer eigenen Arbeit möchte ich nur bemerken, daß ich ja selbstverständlich in diese Angelegenheit nichts hineinzureden habe, weshalb ich mich jeder weiteren Bemerkung enthalte".

Zur bequemen Untersuchung verwandte ich damals ein Gemisch von Cholesterylazetat und -benzoat, weil die Umwandlung in die feste Modifikation bei den reinen Substanzen zu sehr störte[4]). Am angegebenen Orte finden sich folgende Stellen: „Bei richtigem Mischungsverhältnis kann man den „Brei", wie ich die Masse kurz nennen will, und damit auch die Farbenerscheinung tagelang haltbar machen . . . . . Bei Beobachtung im Schlierenapparat erhält man den Eindruck, als ob es sich um eine breiige Masse handle, deren feste Teilchen zusammengeschoben werden können und mit Flüssigkeit erfüllte Kanäle zwischen sich lassen. Man könnte sich dann die Polarisation dieser Kanäle[5]) dadurch erklären, daß in der Flüssigkeit noch vereinzelte Kristallamellen oder -nadeln schwimmen, die sich allenthalben in die Strömungsrichtung, also parallel den Seitenwänden der Kanälchen anordnen . . . . . Damit stimmen auch recht wohl die Beobachtungen über die Farbenerscheinungen, welche die zwischen den hellen Kanälen befindliche Masse zeigt, die nur erklärt werden können durch eine Anhäufung von Kristallamellen in einer Flüssigkeit . . . . . "

Es folgt nun eine genaue Beschreibung der beobachteten Drehung der Polarisationsebene bei Anwendung von weißem und von monochromatischem Licht, wobei bemerkt wird, daß die Auslöschung durch den Analysator häufig nicht möglich ist, d. h. daß elliptisch- oder zirkularpolarisiertes Licht entstehen muß. Sodann heißt es: „Wie zu erwarten hängen die Farben auch von der Dicke der Schicht ab. So z. B. zeigte eine keilförmige Schicht bei einer Stellung des Analysators am dickeren Ende rot, in der Mitte gelb, an der dünnsten Stelle grün, bei einer anderen Stellung des Analysators bzw. grün, blau und violett[1]). Sehr dicke Schichten erscheinen immer schön rosenrot bis karminrot, wobei die Stellung des Analysators, überhaupt die Anwendung von polarisiertem Licht oder natürlichem gleichgültig wird . . . . . Was nun die Ursache dieser eigenartigen chromatischen Polarisation anbelangt, so erscheint es jedenfalls ausgeschlossen, daß die Masse an und für sich die Polarisationsebene des Lichtes drehe. Hiergegen spricht einesteils die Stärke der Drehung, anderenteils die große Veränderlichkeit derselben und die Unmöglichkeit, beim Übergang von Rechtsdrehung in Linksdrehung selbst homogenes Licht auszulöschen. Es kann somit nur Drehung infolge von Superposition zahlreicher dünner Kristallamellen in Frage kommen, wofür noch der Umstand spricht, daß die Farben im durchgehenden natürlichen Licht blasser sind, als die im auffallenden und zu denselben komplementär[2])".

Die in der beigefügten Anmerkung erwähnte Möglichkeit entfällt natürlich, wenn es sich nicht um ein breiartiges Gemisch von Kristallamellen mit isotroper Schmelzflüssigkeit handelt, wie Reinitzer annahm, was ich anfänglich (namentlich mit Rücksicht auf meine Erfahrungen bei den Niederschlagsmembranen von Ammoniumoleat) bestätigen zu können glaubte.

Nachdem ich nun aber auf Grund fortgesetzter Studien mittels des Kristallisationsmikroskops und der bei Jodsilber gemachten Entdeckung, daß es auch fließende Kristalle gibt, zu der Überzeugung gekommen war, die trübe Schmelze sei keineswegs heterogen, die scheinbar isotrope Flüssigkeit sei vielmehr an-

1) Vgl. E. Reusch, Pogg. Ann. **138**, 628, 1869.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. Krist. **6**, 612, 1882; s. a. E. Mallard, Ann. d. Min. (7) **10**, 68, 1876; Journ. de phys. (1) **10**, 479, 1881; Traité de crist. **2**, 262, 305, 1884.

3) O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 588, 1889.

4) Dazu, die Zirkularpolarisation in der reinen Form nachzuweisen, wie dies bei den einfachen effektvollen Versuchen des Herrn Giesel geschieht, bin ich nicht gelangt, da ich immer nur unter dem Mikroskop, also im durchfallenden Licht arbeitete und auf Grund der Mallardschen Theorie gar nicht daran dachte, einfache Verhältnisse auffinden zu können.

5) Gemeint sind Reinitzers „ölige Streifen".

1) Die keilförmigen Schichten wurden durch Andrücken des Deckglases hergestellt. Daß sich dabei die Molekülachsen schief stellen, konnte ich nicht wissen, da mir die Pseudoisotropie noch nicht bekannt war. Es handelt sich also nicht einfach um Änderung der Dicke.

2) „Möglicherweise kommen dabei auch die von Christiansen (Wied. Ann. **23**, 298, 1884) beobachteten Phänomene in Betracht".

isotrop und stofflich identisch mit den Kristallen, und die Kristalle seien genau ebenso leicht flüssig wie die pseudoisotrope Flüssigkeit[1]), konnte natürlich von einer Analogie mit Christiansens Monochromen keine Rede mehr sein.

Zunächst handelte es sich allerdings nur um eine Vermutung, eine Hypothese, die mir zulässig schien, weil ich damals die Homöotropie noch nicht entdeckt hatte und annehmen zu können glaubte, die scheinbar isotrope Flüssigkeit sei ein unregelmäßiges Aggregat derselben Moleküle, welche in den Kristallen zu einem Raumgitter vereinigt sind; auch war es mir noch immer nicht gelungen, einzelne fließende Kristallindividuen zu sehen wie bei Jodsilber. Daß die die Aggregatpolarisation zeigenden freischwebenden Massen sich ebenso beweglich erwiesen, wie die umgebende Flüssigkeit, war auch nach der Breihypothese verständlich.

Gewißheit brachte erst die Entdeckung der fließenden Kristalle des Ammoniumoleats[2]), zweifellos einheitlichen Kristallen, bei welchen Biegung und Knickung unter dem Einfluß von Strömungen der Flüssigkeit, in welcher sie schwebten, vor allem aber das Zusammenfließen von zwei Individuen zu einem homogenen Individuum oder zu einem Zwilling und die selbsttätige Wiederherstellung der Form nach irgendwelcher Störung lediglich durch Wirkung der Oberflächenspannung und der Gestaltungskraft wegen der Größe der Kristallindividuen und deren Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit aller Bequemlichkeit betrachtet, abgezeichnet und photographiert werden konnte.

Bei diesen Kristallen entdeckte ich zwei ganz neue, bis dahin noch nicht gekannte Erscheinungen, die ich als Homöotropie und Pseudoisotropie bezeichnete. Hierdurch wurde erst eine zutreffende Erklärung von dreien der Reinitzerschen Phänomene, der trüben Schmelze, der scheinbar isotropen Flüssigkeit und der öligen Streifen möglich, während der Farbenschiller nach wie vor schwer verständlich blieb.

Was die Auffindung der Homöotropie, der Erscheinung, daß die Moleküle eines flüssigen Kristalls sich stets wie kleine Magnetstäbchen parallel zu richten, anbelangt, so führten dazu nicht nur die direkten Beobachtungen, sondern auch meine früheren, das Wesen von Polymorphie, Amorphie und der drei Aggregatzustände betreffenden Untersuchungen, deren Ergebnis in die folgenden drei Sätze[3]) zusammengefaßt werden kann:

1. Eine bestimmte Art von Molekülen kann nur ein einziges Raumgitter bilden, es gibt keine wahre Polymorphie.

2. Eine bestimmte Art von Molekülen, welche ein Raumgitter zu bilden vermögen, können sich nicht auch unregelmäßig zusammenlagern, es gibt keine wahre Amorphie.

3. Polymorphe Modifikationen sind molekular verschieden, amorphe Körper sind immer Gemische mehrerer Modifikationen.

Tatsächlich war es nicht möglich, die flüssigen Kristalle des Ammoniumoleats zu einer amorphen Masse zu zerreiben und selbst an Stellen größter Störung des normalen Raumgitters, da, wo sich die Moleküle radial um einen Punkt gruppierten, zeigte sich keine Störung der Eigenschaften, z. B. der Löslichkeit, wie sie der Theorie der Polymorphie gemäß unbedingt hätte eintreten müssen[1]).

Die wirklich möglichen Fälle der plastischen Deformation sind schematisch für ein in der Längsrichtung gedrücktes Prisma, bei welchem bekanntlich die obere Hälfte über die untere längs einer schiefen Ebene herunterzugleiten sucht[2]), durch die Figuren 1—5 dargestellt, in der Voraussetzung, daß nicht etwa gröbere Trümmer entstehen, die als Pulver erscheinen oder durch Adhäsion verbunden bleiben. Man kann dann folgende Typen unterscheiden: 1. Translation oder Parallelverschiebung, wobei das Raumgitter unverändert bleibt (Fig. 1). 2. Künstliche Zwillingsbildung, wobei die Moleküle an der Gleitfläche spiegelbildliche Form annehmen, und sich deshalb zu einem in Zwillingsstellung befindlichen Raumgitter ordnen (Fig. 2)[3]). 3. Polymorphe Umwandlung, dadurch vom vorigen Fall verschieden, daß die

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **4**, 462, 1889; **5**, 427, 1890; Wied. Ann. **40**, 401; **41**, 525, 1890.
2) Derselbe, Wied. Ann. **56**, 783, 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 91, 1895.
3) Derselbe, Molekularphysik **2**, 413, 444, 1889; Flüssige Kristalle, Myelinformen usw., München 1910, Isaria-Verlag.

1) Dieser äußerst wichtige Punkt der Lehre von den flüssigen Kristallen scheint noch nicht verstanden worden zu sein, denn in Referaten über meine Ansicht wird er nicht erwähnt (vgl. z. B. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **6**, 635, 1910). Er beweist, daß die von E. Bose (diese Zeitschr. **8**, 347, 515, 1907; **9**, 708, 1908; **10**, 32, 230, 1909) aufgestellte „Schwarmtheorie", welche sich von meiner Ansicht (Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 95, 1895; Ann. d. Phys. **12**, 319, 1903, Verh. d. d. phys. Ges. **8**, 143, 1906; diese Zeitschr. **7**, 722, 1906 usw.) eben nur dadurch unterscheidet, daß Bose die Moleküle der flüssigkristallinischen und der isotrop-flüssigen Modifikation für identisch hält, unrichtig ist. Trotzdem wird letztere merkwürdigerweise neuerdings von W. Nernst (Chemikerzeitung **34**, 517, 1910, Ref.) als die beste erklärt, obwohl sie überdies nicht einmal mit der Existenz von zwei oder mehreren flüssig-kristallinischen Modifikationen desselben Stoffs usw. in Einklang gebracht werden kann.

2) O. Lehmann, Molekularphysik **1**, 57, 1888; diese Zeitschr. **8**, 386, 1907; Zeitschr. d. Ver. d. Ingenieure **52**, 387, 1908.

3) Während der Deformation ändern die Moleküle vielleicht ihre Form, nach Beseitigung des Zwangs nehmen sie die anfängliche Form wieder an.

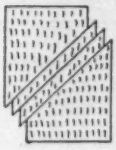


Fig. 1.

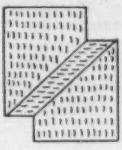


Fig. 2.

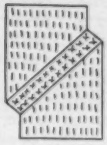


Fig. 3.

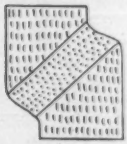


Fig. 4.

Fig. 5.

Moleküle sich vollständig ändern, somit zu einem ganz andersgearteten Raumgitter verbinden (Fig. 3). 4. Erzwungene Homöotropie, wobei die Molekülachsen sich quer zur Gleitrichtung stellen, wie wenn die Moleküle kleine Walzen wären, die übereinanderrollen (Fig. 4). 5. Plastische Deformation ohne wesentliche Strukturänderung (Fig. 5), nur möglich bei Gemischen verschiedenartiger Moleküle, d. h. bei amorphen Körpern, während die ersten vier Arten der Deformation nur bei Kristallen, d. h. bei Aggregaten gleichartiger Moleküle vorkommen können.

I. Pseudoisotropie.

Die erste klare Erkenntnis, daß Reinitzers isotroper Teil der trüben Schmelze identisch mit den doppelbrechenden Kristallen, also pseudoisotrop ist, d. h. daß die optische Achse überall senkrecht zur Glasfläche steht, habe ich, wie schon bemerkt, durch Untersuchung des Ammoniumoleats gewonnen. Die betreffende Stelle[1]) lautet: „Außer durch Auflösung können übrigens die Kristalle (zwischen gekreuzten Nicols) auch dadurch zum Verschwinden kommen, daß sie in die Tropfenform übergehen. Die Moleküle stellen sich dann anscheinend mit ihrer Achse senkrecht zur Oberfläche, also zur Glasfläche und zum Rande des Präparats, wie Fig. 19 andeutet, so daß die Mitte zwischen gekreuzten Nicols dunkel erscheint und nur der Rand mit Ausnahme der Stellen, wo die Richtung der Molekülachsen mit einer der Schwingungsrichtungen des Nicols übereinstimmt, hell leuchtend hervortritt".

Besonders auffällig zeigte sich die spontane Pseudoisotropie bei fließenden Kristallen von Ammoniumoleat, welche mit Magdalarot künstlich gefärbt waren. Die Kristalle erwiesen sich zunächst intensiv dichroitisch[2]), nachdem sie aber einige Zeit sich selbst überlassen waren, war der Dichroismus verschwunden, die Achsen hatten sich nämlich von selbst senkrecht zur Glasfläche gestellt. Durch Verschieben des Deckglases konnte der Dichroismus leicht wieder hergestellt werden.

Weitere Fälle von spontaner Pseudoisotropie konstatierte ich sodann bei Mischkristallen von Methoxyzimtsäure und Anisaldazin[1]) und bei Mischungen von Paraazoxyphenetol und Paraazoxyzimtsäureäthylester[2]), ferner bei Cholesterylkaprinat usw. Ein schönes Beispiel für erzwungene Pseudoisotropie fand ich in dem reinen Paraazoxyzimtsäureäthylester[3]).

In allen diesen Fällen erwies sich die kristallinische Flüssigkeit optisch einachsig und homogen, was zu der irrigen Auffassung Anlaß gegeben hat, sie sei ein einheitlicher einachsiger Kristall[4]), d. h. es seien nicht nur die Hauptachsen der Moleküle parallel, sondern auch die Nebenachsen, die Masse habe nicht unendlich viele Symmetrieebenen durch die Hauptachse, sondern nur zwei oder drei, entsprechend dem tetragonalen oder hexagonalen System. Da die Moleküle der flüssig-kristallinischen Masse durch die ganz unregelmäßig gelagerten und beschaffenen Glasmoleküle gerichtet werden, ist eine Parallelstellung der Nebenachsen ganz unwahrscheinlich, man könnte ja gar nicht angeben, welche Richtungen sie annehmen sollten. Allerdings war mir beim Ammoniumoleat durch Beobachtung vertikal stehender Individuen (ohne Rücksicht auf die noch unbekannte „Pseudoisotropie") der Nachweis gelungen, daß dieselben wahrscheinlich dem hexagonalen System angehören. In anderen Fällen kann man durch das Studium der künstlich homogen gemachten[5]) flüssigen Kristalle (ev. im konvergenten Licht) Auskunft über deren System erhalten. So findet sich a. a. O., S. 51, die Mitteilung: „Die flüssigen Kristalle lassen sich also ohne weiteres in die bekannten Kristallsysteme einordnen . . . . Bei Azoxyphenetol wäre demgemäß, der optischen Anisotropie entsprechend, anzunehmen, daß

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **56**, 786, Fig. 19 (auch in Flüssige Kristalle 1904, S. 47, Fig. 83), 1895. Vgl. ferner Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 95, 1895.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. **6**, 910, 1902.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **16**, 164, 1905.

2) Derselbe, Ann. d. Phys. **19**, 410, 1906.

3) Derselbe a. a. O., S. 407 u. diese Zeitschr. **7**, 579, 1906.

4) Derselbe, Ber. d. d. chem. Ges. **41**, 3783, 1908; R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektr. **8**, 597, 1910.

5) Derselbe, Wied. Ann. **41**, 528, 1890; Flüssige Kristalle, Leipzig 1904. S. 58.

dieser Stoff der sphenoidischen Klasse des monoklinen Kristallsystems zugehört. Die Achsenschiefe beträgt ungefähr 60° und die Schiefe der Indikatix ungefähr 45°".

Nichtsdestoweniger bildet das Paraazoxyphenetol optisch einachsige pseudoisotrope Massen[1]), weil parallel zur Glasfläche keine Richtung vor der anderen bevorzugt ist.

Wollte man beweisen, eine pseudoisotrope Masse gehöre einem einachsigen Kristallsystem zu, so müßte man sie zum Wachsen bringen und konstatieren, ob der Querschnitt sich zu einem Viereck oder Sechseck ergänzt. Praktisch läßt sich der Versuch nicht ausführen, weil Pseudoisotropie Kontakt mit dem Glase voraussetzt und die unregelmäßig gelagerten und verschieden beschaffenen Glasmoleküle (ein amorpher Körper ist stets ein Gemisch) Parallelrichtung hindern. Sehr deutlich kann man den Einfluß der Natur der Unterlage z. B. sehen bei Stearinsäurecholesterylester (dargestellt von Herrn Anthes), welcher in einem frisch hergestellten Spalt einer Glimmerplatte nicht pseudoisotrop wird, wohl aber, und zwar sofort, zwischen Glasflächen. Eine Mischung von gleichen Teilen Cholesterylchlorid und Paratolylcholesteriniither (dargestellt von Herrn Blümner) wurde in einem frisch hergestellten Spalt von Gips nicht pseudoisotrop, wohl aber in einem solchen von Glimmer, sowie zwischen Glasflächen.

Regelmäßig orientierte Anlagerung flüssiger Kristalle an feste habe ich mehrfach beobachtet[2]), sehr schön z. B. bei einem der von F. M. Jaeger dargestellten Cholesterylester, welcher feste Kristalle einer Verunreinigung enthielt. Dagegen hat sich die a. a. O., S. 411, Fig. 4 beschriebene Bildung eines Hofes um feste Kristalle in solcher Weise erklärt, wie schon a. a. O. Anmerk. 2, angegeben ist, nämlich durch Aufzehrung der pseudoisotropen Masse seitens der Kristalle.

Bereits bei Ammoniumoleat[3]) und anderen flüssig-kristallinischen Stoffen[4]) hatte ich konstatiert, daß der Rand pseudoisotroper Massen zwischen gekreuzten Nicols hell erscheint, soweit die Auslöschungsrichtungen nicht den Nicoldiagonalen parallel sind, weil die Masse dort der adsorbierenden Kraft des Glases entzogen ist. Bei den Mischungen von Methoxyzimtsäure und Anisaldazin hatte ich weiter gefunden, daß dies auch dann noch der Fall ist, wenn die Masse nur auf einer Seite frei, auf der anderen dagegen mit dem Glase in Berührung ist (das Glas benetzt)[1]). Letzterer Fall ist die Regel, da die flüssigen Kristalle bei der Abkühlung (infolge der Adsorptionskraft) zunächst in sehr dünner Schicht die eine Glasfläche überziehen, was z. B. bei Cholesterylbenzoat das Auftreten des ersten, der Trübung vorangehenden bläulichen Schimmers bedingt[2]). Erst wenn die Temperatur noch weiter gesunken ist, tritt die Umwandlung der ganzen isotropen Masse in die flüssig-kristallinische Modifikation ein, wie namentlich mittels des „chemischen Mikroskops für thermische Analyse"[3]) erkannt werden kann. Auf einem ähnlichen Einfluß der Adsorptionskraft des Glases auf die Umwandlungstemperatur beruht bekanntlich die Herstellung von flüssigen Kristallen mit parallelen Molekülen[4]).

Fig. 6.

Bildet sich ein Kristall einer stabileren, also schwerer löslichen Modifikation, oder ist die pseudoisotrope Masse ein Gemisch und wird das Mischungsverhältnis durch Auskristallisieren des einen Bestandteils gestört, derart, daß der andere als isotrope Schmelze zurückbleibt[5]), so entsteht rings um den Kristall, wie in anderen Fällen von „Aufzehrung", ein „Hof" in der pseudoisotropen Masse, also eine schräge Begrenzung der letzteren (Fig. 7), welche stets

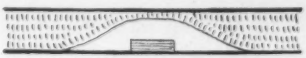


Fig. 7.

zwischen gekreuzten Nicols hell erscheint, bis auf das den Auslöschungsrichtungen entsprechende

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **2**, 689, 1900; Flüssige Kristalle 1904. S. 80, § 18.

2) Vgl. Derselbe, Ann. d. Phys. **19**, 410, 1906.

3) Derselbe, Wied. Ann. **56**, 786, Fig. 19, 1895.

4) Derselbe, Ann. d. Phys. **2**, 688, Fig. 145, 1900.

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **16**, 164, 1905; die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen, J. F. Schreiber 1907, S. 36, Fig. 51; J. Fricks Phys. Technik, 7. Aufl. Bd. II(2). Taf. XVII, Fig. 24.

2) Die von Vorländer zur Erläuterung der von ihm beobachteten gleichartigen Erscheinungen (Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, Taf. II, 1906) gezeichnete schematische Figur (Kristallinisch-flüssige Substanzen, Stuttgart, Enke 1908, S. 24, Fig. 27) wäre somit nur in dem Spezialfall zutreffend, wenn sowohl das Deckglas wie der Objektträger kälter wäre wie die mittlere Schicht des Präparats, welcher Fall aber praktisch gar nicht vorkommt. Ist der Objektträger wärmer, so wäre die Struktur der pseudoisotropen Masse, die in Fig. 6, wobei die Strichelchen die optischen Achsen der Moleküle angeben.

3) O. Lehmann, Das Kristallisationsmikroskop, Braunschweig, Fr. Vieweg & Sohn 1910, S. 71—76.

4) Derselbe, Wied. Ann. **41**, 528, 1890.

5) Diesen Fall beobachtete ich zum Beispiel bei Mischungen von Cholesterylkaprinat mit Paraazoxyphenetol. Zeitschr. f. physik. Chem. (im Druck) 1910.

schwarze Kreuz. In ähnlicher Weise können helle Flecken beim Erwärmen entstehen, wenn an einzelnen Stellen (Fig. 8) die Temperatur

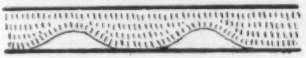


Fig. 8.

höher ist als an andern, oder weil dort infolge von Verunreinigungen der pseudoisotropen Masse oder der Glasoberfläche das Schmelzen früher eintritt[1]).

Daß die angrenzende dunkle Masse wirklich doppelbrechend ist, kann man entweder in bekannter Weise (nach Biot) dadurch erkennen, daß man die Platte schief in den Gang der Strahlen hält, oder indem man durch Andrücken des Deckglases mit der Präpariernadel die Moleküle in schiefe Stellung bringt, wobei sich naturgemäß ein heller Fleck mit schwarzem Kreuz bildet, umgeben von einem hellen Ring, der der Erhöhung des Glases infolge des aus der Mitte gedrängten Materials entspricht[2]). Am bequemsten ist natürlich die übliche Anwendung von konvergentem Licht[3]).

Sind in der isotropen Schmelze Luftblasen enthalten, so scheiden sich im allgemeinen [z. B. bei einem Gemisch von 39 Cholesterylkaprinat mit 1 Paraazoanisol[4])] bei der Abkühlung zuerst an diesen die flüssigen Kristalle aus, und wie bekannt[5]) derart, daß die optische Achse überall senkrecht zur Oberfläche steht. Wird die Masse sodann ganz flüssig-kristallinisch und spontan oder durch Zwang isotrop, so ändert sich hieran nichts, d. h. die Luftblasen erscheinen von einem hellen Ring mit den entsprechenden Teilen des schwarzen Kreuzes umgeben.

1) Vgl. ferner O. Lehmann, Ann. d. Phys. **19**, 408, 1906; Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen 1907, S. 28, Fig. 29 u. 30; J. Fricks Phys. Technik, 7. Auflage, Bd. II (2), Taf. XVI, Fig. 9.

2) Besonders gut wahrzunehmen bei Vorländers Anisalparamidozimtsäureäthylester in dünner Schicht.

3) Fr. Wallerant, Compt. rend. **143**, 694, 1906 (hier ist eine Photographie des Ringsystems gegeben); Rivista di Scienza **1**, 229, 1907; P. Gaubert, Compt. rend. 145, 722, 1907; D. Vorländer, Zeitschr. f. phys. Chem. 61, 166, 1907; E. Sommerfeldt, diese Zeitschr. **9**, 234, 1908; D. Vorländer u. H. Hauswaldt, Abh. d. K. Leop. K. D. Akad. **90**, 107, 1009.

4) Bei dieser Mischung wirkten auch Baumwollfasern als Kristallisationskerne, vielleicht weil die Mizellen, aus welchen solche bestehen, kleine Kriställchen sind, die orientierend auf die flüssigen Kristalle einzuwirken vermögen. Im allgemeinen wurde übrigens eine Wirkung von Kristallen auf pseudoisotrope Massen nicht beobachtet.

5) Zum Beispiel bei Ammoniumoleat: O. Lehmann, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, Taf. 9, Fig. 2 u. 3; bei Paraazoxybenzoesäureäthylester: Ann. d. Phys. **12**, 332, 1903.

II. Knickung und Zwillingsbildung.

Von Knickung einer Flüssigkeit oder Zwillingsbildung bei Flüssigkeitstropfen zu sprechen, hat natürlich bei gewöhnlichen isotropen Flüssigkeiten keinen Sinn. Gerade diese Erscheinungen zeigen deshalb sehr wesentlich den Unterschied zwischen isotropen und kristallinischen (anisotropen) Flüssigkeiten, wobei letztere durchaus nicht, wie ich bereits zu Anfang meiner Untersuchungen erklärte[1]), im gewöhnlichen Sinne, d. h. „optisch" anisotrop zu sein brauchen.

Die erste Beobachtung der Knickung machte ich bei Ammoniumoleat[2]). Ein stabförmiger flüssiger Kristall ließ sich nur bis zu einer gewissen Grenze stetig biegen. Beim Versuch noch stärkerer Biegung wurde „der Kristall geknickt, es entstand aber infolge der Weichheit kein Sprung, sondern die Bruchstücke blieben verschweißt". Die weitere Untersuchung lehrte, daß eine solche geknickte Stelle sich im Gleichgewicht befindet, wenn die beiden aneinandergrenzenden Teile in Zwillingsstellung stehen[3]).

Oben wurde nun gesagt, der Rand eines pseudoisotropen Kristalltropfens verhalte sich wie ein ringförmig zusammengebogener Kristall. Unter Umständen wird also bei hinreichend kleinem Durchmesser Knickung eintreten können, d. h. der Rand zerfällt z. B. in ein aus vier Stäbchen gebildetes Quadrat, wie die Fig. 9 und 10

Fig. 9.

Fig. 10.

andeuten. Tatsächlich konnte ich wiederholt ein solches Zerknicken des Randes beobachten[4]) und durch Einschalten eines Glimmerblättchens[5]) konstatieren, daß je zwei gegenüberliegende Stäbchen Additionsfarben, die beiden andern Subtraktionsfarben zeigten.

Neuerdings haben D. Vorländer und H. Hauswaldt[6]) durch Beobachtung der isochromatischen Kurven im konvergenten Licht festgestellt, daß auch in dem pseudoisotropen Teil solche Knickungen vorkommen können.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**, 401; **41**, 525, 1890.

2) Derselbe, Wied. Ann. **58**, 785, Fig. 13 u. 14, 1895; Zeitschr. f. phys. Chem. **18**, 94, 1895, Fig. 2 *d* (α).

3) Derselbe, Wied. Ann. **58**, 786, Fig. 18, 1895; Ann. d. Phys. **2**, 662, Fig. 169, 1900.

4) Derselbe, Ann. d. Phys. **2**, 690, Fig. 148, 149, 1900.

5) Hierauf beruhen die Farben bei Fig. 158—160, was leider im Text vergessen wurde zu bemerken.

6) D. Vorländer u. H. Hauswaldt, Abh. d. K. Leop. K. Akad. D. N. **90**, 107, 1909.

III. Die öligen Streifen.

Mit Entdeckung der Pseudoisotropie und der Knickung bei flüssig-kristallinischen Massen war auch die Struktur der von Reinitzer zuerst beobachteten „öligen Streifen" aufgeklärt, wenn auch nicht der Grund ihrer Entstehung. Es sind im allgemeinen netzförmige oder leiterähnliche Gebilde[1]), entstanden durch Knickung der hellen Ränder pseudoisotroper Massen. Denkt man sich z. B. mehrere Quadrate wie Fig. 11 zu einem

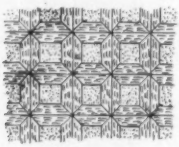


Fig. 11.

Gitter aneinander gereiht, so erhält man ein Schema normaler im Gleichgewicht befindlicher öliger Streifen, wie man sie bei einem Gemisch von 39 Cholesterylkaprinat mit 1 Paraazoxyanisol bei Anwendung meines „chemischen Mikroskops für thermische Analyse" beobachten kann. Fig. 12 zeigt ein leiterartiges System bei demselben Präparat. Die Sprossen der Leiter stehen natürlich

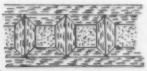


Fig. 12.

in Zwillingsstellung zu den Stangen derselben. Kommt die Masse in der Richtung der letzteren in ungleichmäßige Strömung, so biegen sich die Sprossen durch, erleiden Knickungen usw.

Betrachtet man, wie ich für Ammoniumoleat angenommen habe[2]), die Moleküle als anisotrop, etwa wie kleine Kristallnädelchen oder Holzstäbchen u. dergl.[3]), so hat man sich diese Stäbchen in den pseudoisotropen Teilen stehend, in den öligen Streifen liegend zu denken.

Welches ist nun der Grund dieser verschiedenen Lagerung? Hierüber bin ich erst in neuester Zeit ins Klare gekommen, nämlich durch Beobachtung der beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen des Cholesterylkaprinats mittels des „chemischen Mikroskops für thermische Analyse".

Während die bei höherer Temperatur auftretende flüssig-kristallinische Modifikation I im pseudoisotropen Zustande ölige Streifen zeigt (wie Cholesterylbenzoat), kann man von solchen Streifen bei der (leicht ganz von selbst pseudoisotrop werdenden) Modifikation II nichts bemerken, wohl aber zeigen sich bei dieser unregelmäßige helle Flecken, gewissermaßen „Inseln" auf dunklem Grunde. Bereits zu Beginn meiner Untersuchungen hatte ich nun die Wahrnehmung gemacht, daß kristallinisch-flüssige Stoffe fremde Stoffe nur in sehr geringem Maße aufnehmen[1]), welche Erfahrung sich bei verschiedenen späteren Untersuchungen bestätigt hat[2]). Enthält also die isotrope Schmelze eine Verunreinigung in Lösung, was möglich ist, weil ein solches Gemisch verschiedenartiger Moleküle kein „Selbstreinigungsvermögen[3])" besitzt, so muß diese Verunreinigung beim Übergang in den flüssig-kristallinischen Zustand sich ausscheiden. Dies ist der Grund der Entstehung der öligen Streifen. Die Verunreinigung ist eine ölartige Flüssigkeit, welche sich mit der pseudoisotropen Masse nicht mischen kann und deshalb, im gewöhnlichen Lichte betrachtet, „ölige Streifen" bildet. Diese erscheinen zwischen gekreuzten Nicols hell, weil die ölige Flüssigkeit den Kontakt mit dem Glase hindert, so daß sich dort die Moleküle senkrecht zur Grenzfläche ordnen, wie bei allen Rändern pseudoisotroper Massen, soweit sie außer Berührung mit dem Glase sind. Das früher gegebene Schema der öligen Streifen[4]) ist somit durch das in Fig. 13 dargestellte zu

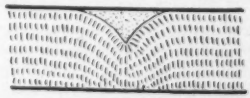


Fig. 13.

ersetzen. Die punktierte Masse ist dabei die ölartig flüssige Verunreinigung. Wenn nun beim Übergang in die Modifikation II die öligen Streifen nicht erhalten bleiben, so liegt der Grund einfach darin, daß infolge der Erniedrigung der Temperatur die Zähigkeitsverhältnisse andere geworden sind. Es tritt deshalb Kontraktion der öligen Streifen zu den „Inseln" ein. Nebenbei bemerkt erleichtert dieses verschiedene Verhalten

1) O. Lehmann, Molekularphysik **2**, 221, Fig. 418 u. 419; Wied. Ann. **56**, 785, Fig. 146, 1895; Flüssige Kristalle, 1904, Taf. 9, Fig. 7—10 u. Taf. 29, Fig. 1—4; diese Zeitschr. **7**, 579, Fig. 1—3, 1906.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **5**, 428, 1890; **18**, 95, 1895; Ann. d. Phys. **12**, 319, 1903.

3) Vorländer, Ber. d. D. Chem. Ges. **40**, 1970, 1907, schließt aus der chemischen Strukturformel auf Stäbchenform der Moleküle.

1) O. Lehmann, Wied. Ann. **41**, 528, 1890.

2) Siehe O. Lehmann, diese Zeitschr. **11**, 44, 1910.

3) Man könnte es „Heterotropie" nennen.

4) O. Lehmann, diese Zeitschr. **7**, 579, 1906.

der beiden Modifikationen außerordentlich die Bestimmung der Umwandlungstemperatur im pseudoisotropen Zustand. Hierdurch ist mir gelungen, die Änderung genannter Umwandlungstemperatur bei Mischungen von Cholesterylkaprinat mit Paraazoxyanisol in ihrer Abhängigkeit vom Prozentgehalt bei verschiedensten Mischungsverhältnissen zu bestimmen[1]), insbesondere auch in überkühlten Lösungen.

IV. Homöotropie und Heterotropie.

Eine sehr merkwürdige Erscheinung fand ich bei pseudoisotropen Mischungen von Cholesterylchlorid und Metatolylcholesterylester[2]) (oder Cholesterylzinnamylat[3])). Werden die Schmelzen beider Stoffe unter dem Deckglas in Berührung gebracht und durch Hin- und Herschieben desselben gemischt, so tritt beim Abkühlen in der Zone, in welcher sie etwa zu gleichen Teilen gemischt sind, sofort nach Bildung der flüssig-kristallinischen Modifikation auch Pseudoisotropie ein. Auf der Seite des vorherrschenden Metatolylcholesterylesters bildet sich nun aber in dieser schwarzen Zone (falls die Schicht nicht zu dick ist) eine graue Zone mit schwarzen Längsstreifen. Bei Drehung des Objekttisches verhalten sich letztere als isotrope Stellen, die grauen Streifen wie dünne Kristallamellen, welche das Grau 1. O zeigen. Schaltet man ein dünnes Glimmerblättchen ein, so erscheinen die grauen Streifen abwechselnd in Additions- und Subtraktionsfarben, d. h. die Schwingungsellipse ist in je zwei aufeinanderfolgenden Streifen um 90° gedreht. Erwärmt man, so kontrahiert sich die graue Zone unter Verstärkung der Streifen, bis sie schließlich ganz verschwindet, dagegen tritt nunmehr auf der Seite des Cholesterylchlorids eine ähnliche graue Zone mit schwarzen Streifen hervor, welche sich beim Abkühlen wieder zurückzieht, während die andere aufs neue erscheint. Bei näherer Untersuchung erkennt man, daß die letztere auf der Bildung einer mit der pseudoisotropen Masse nicht mischbaren flüssig-kristallinischen Schicht beruht, welche ihren Ausgang von den öligen Streifen nimmt, d. h. von der an diesen Stellen ausgeschiedenen isotrop-flüssigen Verunreinigung, als welche das Cholesterylchlorid zu betrachten ist, das sich nunmehr in die flüssig-kristallinische Modifikation umwandelt. Die Moleküle dieser Schicht haben jedenfalls das Bestreben, ebenso wie die der pseudoisotropen Unterlage, sich so zu richten, daß ihre Achse senkrecht steht. Dies gelingt aber nur an den schwarzen Streifen, während zwischen denselben die Achsen liegen, und zwar abwechselnd schräg nach der einen und nach der andern Richtung. An einzelnen Stellen wirken offenbar alle molekularen Richtkräfte im gleichen Sinn, dazwischen in verschiedenem. Man wird an die „Schwebungen" bei wenig verstimmten Tönen erinnert, weshalb ich im folgenden kurz von „Schwebungen der Homöotropie" spreche. Bei starkem Erwärmen wird die ursprünglich pseudoisotrope Schicht sehr dünn, so daß nun in dieser ähnliche Wirkungen vielleicht infolge des von Ort zu Ort wechselnden Gehalts an der andern Substanz eintreten[1]).

Zu beiden Seiten der pseudoisotropen Schicht treten ölige Streifen auf, die immer zahlreicher und dünner werden, je mehr man sich von der Mitte entfernt, während gleichzeitig die von ihnen eingeschlossenen isotropen Felder an Größe rasch abnehmen und schließlich völlig verschwinden. Die Masse hat dann ganz die Struktur geschichteter oder lamellarer Mischkristalle, wie solche z. B. bei Mischungen von Dibenzalbenzidin oder Äthoxybenzalazin auftreten[2]). In diesem Falle sind natürlich die öligen Streifen nicht einfach durch die Anlagerung einer isotropen öligen Verunreinigung bedingt, sondern durch die in der flüssig-kristallinischen Masse aufgenommene fremde Substanz, deren Menge gegen den Rand hin zunimmt, aber nicht gleichmäßig, insofern die Heterotropie periodische Anhäufungen bedingt und dadurch Schwebungen der Homöotropie verursacht, indem die beiden verschiedenartigen Moleküle in dem gemischten Raumgitter abwechselnd zueinander passen und dann wieder nicht. Die Lamellen werden, wenn man sich den Gebieten der reinen Substanzen nähert, schließlich so dünn, daß sie sich der Wahrnehmung entziehen. Am besten erkennt man die Schraffierung, wenn man erhitzt bis zum Isotropwerden der Masse und nun abkühlt, bis sich einzelne Kristalltropfen bilden, die natürlich ellipsoidische oder zylindrische Form haben[3]).

Nach der eingangs erwähnten Theorie von Mallard muß beim Durchgang polarisierten Lichts durch ein System übereinandergeschichteter Lamellen mit schraubenartig gegeneinander verdrehten Molekülen Drehung der Polarisationsebene eintreten. Dieselbe läßt sich in der Tat

1) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. (im Druck) 1910.

2) Diese Stoffe verdanke ich Herrn Dipl.-Ing. E. Blümner, welcher dieselben im Chemischen Laboratorium (Engler) der Technischen Hochschule in Karlsruhe dargestellt hat.

3) Dargestellt von Herrn St. Ruzicka im gleichen Laboratorium unter Anleitung von Prof. Staudinger.

1) Man wird hierbei erinnert an die spiralige Verdrehung von Kristallnadeln infolge geringfügiger fremder Beimischungen, s. Molekularphysik I, 375, Fig. 184 *E*, 1888; Fr. Wallerant, Compt. rend. **143**, 555 und 605, 1906; P. Gaubert, Bull. soc. franc. de min. **32**, Nr. 9, 1909.

2) O. Lehmann, Flüssige Kristalle, 1904, Taf. 31—34; S. 79 u. 81.

3) Schön zylindrische, beiderseits zugespitzte Tropfen bilden sich bei Mischung von Paratolylcholesterylester mit Paraazoxyphenetol.

leicht konstatieren, es ist auch, wie ich gezeigt habe, durch Anwendung einer Linse als Deckglas ohne weiteres möglich, die Abhängigkeit von der Dicke zu erkennen und den enormen Betrag selbst bei sehr dünnen Schichten[1]).

V. Die Schillerfarben.

Bereits zu Anfang meiner Untersuchungen bezeichnete ich die Schillerfarben als „Zirkularpolarisationsfarben" (vgl. S. 575) und hoffte, als ihren Grund die Übereinanderschichtung verschieden orientierter gleichartiger Kristallamellen nachweisen zu können. Dies gelang indes nicht, auch war nicht einzusehen, weshalb nicht jede flüssig-kristallinische Masse solche Farben zeigen sollte. Ein wesentlicher Schritt zur Aufklärung geschah sodann durch meine Beobachtung, daß das Auftreten der Farbenerscheinungen an die Existenz zweier flüssig-kristallinischer Modifikationen gebunden ist[2]). Man konnte also annehmen, daß in die schillernde pseudoisotrope Masse Moleküle der zweiten Modifikation in gleich orientierter Stellung eingelagert seien und die eigentümliche optische Wirkung veranlaßten. Darüber, wie dies geschehe, hatte ich aber zunächst keine Vorstellung und enthielt mich deshalb einer Äußerung. In einer meiner Schriften[3]) wird auf Grund privater Korrespondenz gesagt: „Nach Ansicht von Herrn Dr. Siedentopf gehören die Farbenerscheinungen zu denjenigen, welche bei Christiansens „Monochromen" beobachtet werden; es ist also nur nötig, anzunehmen, daß große Moleküle sich optisch ebenso verhalten können, wie ultramikroskopisch feine Pulver." An anderer Stelle[4]) wird gesagt: „Daß die gleichen Farben auftreten im reflektierten gewöhnlichen Licht und im durchgehenden zwischen gekreuzten Nicols, während im durchgehenden gewöhnlichen Licht bloß die komplementären Farben sichtbar sind, weist nach Ansicht von Dr. Siedentopf darauf hin, daß sie in gleicher Weise entstehen, wie die Farben bei Christiansens Monochromen, d. h. daß ein Gemenge zweier Stoffe vorliegt, die für eine Farbe gleichen Brechungsexponenten besitzen, so daß für diese keine Reflexion eintritt und zwischen gekreuzten Nicols völlige Auslöschung"[5]).

In der zweiten Auflage der Schrift: „Flüssige Kristalle und die Theorien des Lebens", Leipzig 1908, S. 45, habe ich deshalb die Siedentopfsche Ansicht nicht erwähnt, sondern geschrieben: „Vielleicht handelt es sich um Störung der Homöotropie durch die eingelagerten fremden Moleküle". Welcher Art diese Störung sein kann, folgt aus dem über „Schwebungen der Homöotropie" Gesagten in Verbindung mit der Tatsache, daß die Farben nicht oder nur in geringem Maße auftreten (z. B. bei Cholesteryl-zinnamylat), solange ein ungeordnetes Aggregat flüssiger Kristallchen vorliegt, aber alsbald in voller Pracht erscheinen, sobald man die Masse durch Andrücken des Deckglases pseudoisotrop macht. Man wird annehmen müssen, daß die pseudoisotrope Schicht aus gleich dicken parallelen Lamellen regelmäßig wechselnder Zusammensetzung besteht, ähnlich den lamellierten flüssigen Schichtkristallen (Flüssige Kristalle, S. 79 ff.), bei welchen auch Farben auftreten, die ich früher als Beugungsfarben deutete; doch werden die Lamellen nicht durch scharfe Grenzflächen getrennt sein, es wird nur abwechselnd die eine und die andere Modifikation vorherrschen. Dies ergibt sich auch aus dem Selbstreinigungsvermögen der flüssigen Kristalle, insofern jede Schicht die in ihr in geringer Menge vorhandene Substanz an ihre Oberfläche zu drängen sucht. Während eine Lösung zweier gewöhnlicher Flüssigkeiten homogen ist, ist also die pseudoisotrope Lösung der Modifikation II in Modifikation I lamelliert, und zwar deshalb, weil die Moleküle das Bestreben haben, sich gleich zu richten, wobei aber bei fortgesetzter Aufeinanderschichtung bald gegenseitiges Anpassen sich ergibt, bald Nichtübereinstimmung, welche trennende Kräfte weckt. Durch Zumischen einer fremden Substanz kann diese Lamellenbildung noch begünstigt werden[1]). Wenn nun auch die Lamellen nicht durch scharfe Grenzen voneinander geschieden sind, wird doch an den Übergangsstellen infolge des schroffen Wechsels der Beschaffenheit Lichtreflexion[2]) eintreten.

Beim Durchgang durch die erste Schicht entstehen infolge der schraubenartigen Übereinanderschichtung der Moleküle wie in einer Quarzplatte zwei zirkular polarisierte Strahlen entgegengesetzter Drehrichtung, jeder von der halben

1) O. Lehmann, Ann. d. Phys. **18**, 808, 1905.
2) O. Lehmann, diese Zeitschr. **7**, 393 Anm., 1906; Zeitschr. f. phys. Chem. **56**, 750, 1906 u. (im Druck) 1910.
3) O. Lehmann, Flüssige Kristalle u. die Theorien des Lebens. 1. Aufl., 1906, S. 44.
4) O. Lehmann, Die scheinbar lebenden Kristalle, Eßlingen, J. F. Schreiber, 1907. S. 50.
5) Brieflich teilte mir Herr Fr. Wallerant in Paris mit, diese Ansicht könne nicht zutreffen, da das reflektierte gewöhnliche Licht nach derselben nahezu weiß sein müßte, das durchgehende monochromatisch, während es sich in Wirklichkeit gerade umgekehrt verhält.

1) Sehr schöne Farbenerscheinungen (einen beiderseits in Rot auslaufenden Saum) erhält man an der Grenze von Cholesterylkaprinat und Cholesterylchlorid (oder Cholesteryl-zinnamylat). Dauernde Farben kann man schon durch Mischung von 4 Cholesterylkaprinat und 6 Paraazoxyphenetol erhalten. Cholesterylbromid (von Herrn Anthes) zeigt für sich allein langandauernde Farben wohl infolge des Vorhandenseins einer Verunreinigung.
2) Siehe O. Lehmann, Lichtreflexion an Schlieren, Zeitschr. f. Kristallogr. **12**, 390, 1887. Auch die diffuse Lichtreflexion in Zuckerlösungen wäre in Betracht zu ziehen (s. Coehn, Zeitschr. f. Elektrochem. **15**, 652, 1909).

Intensität der ursprünglichen Strahlung. Beim Auftreffen auf die zweite Schicht wird von dieser der eine wegen Übereinstimmung des Brechungsquotienten nahezu unverändert durchgelassen, der andere dagegen wegen beträchtlicher Verschiedenheit teilweise reflektiert. Dieser Vorgang wiederholt sich bei allen folgenden Lamellen, bis zu solcher Tiefe, bei welcher infolge der zahlreichen Reflexionen die Energie des zweiten Strahls erschöpft ist. Demgemäß hat man schließlich einen durchgehenden zirkular polarisierten Strahl einer Rotationsrichtung L und einen aus zahlreichen Komponenten bestehenden reflektierten Strahl entgegengesetzter Drehrichtung R. Da man sich das zirkular polarisierte Licht aus zwei zueinander rechtwinkligen linear polarisierten Strahlen zusammengesetzt denken kann, ist klar, daß, falls der Gangunterschied zweier (also wegen der gleichen Lamellendicke aller) Lamellen eine Wellenlänge beträgt, ganz wie bei der Reflexion an den Zenkerschen Blättchen bei Lippmanns Farbenphotographien Verstärkung eintreten wird, fast bis zur Hälfte der Intensität des ursprünglichen Strahls. Dies gilt aber nur für eine Farbe, welche von der Dicke und Beschaffenheit der Lamellen, d. h. von dem Mischungsverhältnis der Modifikationen I und II abhängen wird; die übrigen Farben werden durch Interferenz vernichtet. Tatsächlich wird fast monochromatisches rotes Licht reflektiert, wenn die Konzentration der Modifikation II nahe bis zum Sättigungspunkt gestiegen ist. Bei schiefem Durchgang des Lichts oder beim Schiefstellen der Molekülachsen infolge von Druck auf das Deckglas wird sich, wie man auch beobachtet, die reflektierte Farbe ändern müssen.

Ganz wie bei den Farben dünner Blättchen findet sich die Energie der Strahlen, deren Reflexion durch Interferenz verhindert wird, im durchgehenden Licht, da bei diesem in Anbetracht des an der einen Grenze eintretenden Phasensprungs um eine halbe Wellenlänge gerade dann Verstärkung eintritt, wenn sich die reflektierten Strahlen schwächen. Verwendet man somit weißes Licht, so hat man 1. einen durchgehenden Strahl L einer Drehrichtung, 2. einen reflektierten monochromatischen Strahl R_1 entgegengesetzter Drehrichtung, 3. einen durchgehenden zu R_1 komplementären Strahl derselben Drehrichtung R_2.

Natürlich ist es leicht, den monochromatischen reflektierten Strahl R_1 durch einen Analysator mit vorgeschaltetem Viertelundulationsglimmerblatt auszulöschen, wie F. Giesel (a. a. O.) beobachtete. Untersucht man in gleicher Weise das durchgehende Licht, so wird bei bestimmter Stellung des Analysators aus gleichem Grunde der Strahl R_2 ausgelöscht, es bleibt nur L, d. h. weißes Licht, die Farben sind verschwunden Dreht man den Analysator um 90°, so wird L ausgelöscht, es bleibt R_2, d. h. die zum reflektierten Licht R_2 komplementäre Farbe erscheint nur in größter Sättigung, da das sonst beigemischte störende weiße Licht beseitigt ist. So dürften sich die schönen Versuche des Herrn Giesel in einfacher Weise erklären.

Daß zwischen gekreuzten Nicols dieselbe Farbe erscheinen muß, wie im gewöhnlichen reflektierten Licht (Siedentopf), was nur für sehr dünne Schichten zutrifft, erklärt sich daraus, daß der Strahl L zusammengesetzt gedacht werden kann aus einem Strahl L_1 von gleicher Farbe wie R_1 und einem Strahl L_2 von der Farbe des Strahls R_2. Die Strahlen L_2 und R_2 kombinieren sich bei sehr dünner Schicht zu geradlinig polarisiertem Licht, welches vom Analysator nahezu ganz ausgelöscht wird, weil die Drehung der Polarisationsebene nur gering ist. Der übrigbleibende zirkular polarisierte Strahl L_1 von gleicher Farbe wie der reflektierte R_1 kann dagegen nicht ausgelöscht werden. Für dickere Schichten gilt dies nicht, man erhält deshalb bei Anwendung einer Linse als Deckglas (zum Beispiel bei Cholesterylzinnamylat) schöne Farbenringe, die sich beim Drehen des Analysators ändern; der engste hat die Farbe des Reflexlichts (der Schillerfarbe).

Eine Prüfung meiner Auffassung, daß ein Gemisch der beiden flüssig-kristallinischen Modifikationen vorliegt, wäre vielleicht durch Messung der inneren Reibung möglich. Die Versuche von R. Schenck und E. Bose[1]) zeigen, daß die Umwandlung der kristallinischen in die isotrope Flüssigkeit mit größerem Reibungskoeffizienten sich bereits ankündigt durch eine beträchtliche Zunahme des Reibungskoeffizienten in der Nähe der Umwandlungstemperatur. Meiner Theorie zufolge[2]) ist diese Zunahme der Reibung bedingt durch Lösung der isotropen Modifikation in der kristallisierten. Man kann somit umgekehrt durch Messung der Reibung ermitteln, ob eine Lösung der einen Modifikation in der andern stattfindet, vielleicht sogar in welchem Verhältnis und wie sich dieses Verhältnis mit dem Drucke ändert. Der Ausführung der Versuche bei den schillernden Flüssigkeiten steht leider das Hindernis entgegen, daß die Modifikation II labil ist.

Karlsruhe, 3. Mai 1910.

1) Siehe R. Schenck, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **6**, 614, 1910.

2) O. Lehmann, Zeitschr. f. phys. Chem. **71**, 378, 1910.

(Eingegangen 14. Juni 1910.)

Die Reflexion des Lichtes an bewegten Spiegeln.

Von V. Varićak.

Im folgenden will ich eine nichteuklidische Interpretation der Einsteinschen Formeln für die Reflexion des Lichtes an den bewegten Spiegeln geben[1]). Der an die reflektierende Koordinatenebene $\xi = 0$ einfallende Lichtstrahl sei durch die Größen A, $\cos\varphi$, ν definiert. Diese Größen sind auf das ruhende Koordinatensystem bezogen. Der Spiegel $\xi = 0$ bewege sich mit der Geschwindigkeit v in der Richtung der positiven Abszissenachse des ruhenden Systems. Für den Richtungskosinus des reflektierten Strahles hat man dann nach Einstein die Formel

$$\cos\varphi''' = \frac{\cos\varphi'' + \frac{v}{c}}{1 + \frac{v}{c}\cos\varphi''}. \qquad (1)$$

Setzt man hierin

$$\varphi''' = \Pi(u_1'''), \quad \varphi'' = \Pi(u_1''), \quad \frac{v}{c} = \operatorname{th} u, \qquad (2)$$

so wird

$$\operatorname{th} u_1''' = \frac{\operatorname{th} u_1'' + \operatorname{th} u}{1 + \operatorname{th} u_1''\operatorname{th} u}$$

oder

$$u_1''' = u_1'' + u. \qquad (3)$$

Nun ist weiter

$$\varphi'' = \pi - \varphi', \quad \varphi' = \Pi(u_1'), \qquad (4)$$

und daher

$$u_1'' = -u_1'. \qquad (5)$$

Die Einsteinsche Formel für $\cos\varphi'$ habe ich schon in meiner ersten Mitteilung[2]) als die Aberrationsgleichung auf die Form

$$u_1' = u_1 - u \qquad (6)$$

transformiert, und so hat man

$$u_1'' = u - u_1 \qquad (7)$$

und

$$u_1''' = 2u - u_1. \qquad (8)$$

Hier bedeutet u_1 das zum Parallelwinkel φ gehörige Lot. Die Gleichung (8) ersetzt uns die Einsteinsche Formel

$$\cos\varphi''' = -\frac{\left(1 + \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)\cos\varphi - 2\frac{v}{c}}{1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi + \left(\frac{v}{c}\right)^2}.$$

Aus der Fig. 1 ist die Konstruktion des reflektierten Strahles nach der Formel (8) leicht ersichtlich. Bei der Konstruktion ist es vorteilhaft, den zu φ''' supplementären Winkel ψ zu

1) Ann. d. Phys. **17**, 914, 1905.
2) Diese Zeitschr. **11**, 95, 1910.

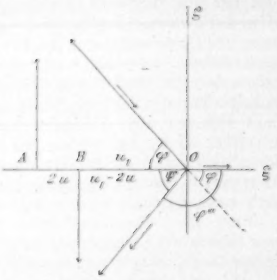


Fig. 1.

Hilfe zu nehmen. Es ist $\psi = \Pi(u_1 - 2u)$. Für $u_1 = 2u$ hat man $\psi = \frac{\pi}{2}$. Gewöhnlich betrachtet man auch ψ als Reflexionswinkel.

Zur Gleichung (8) können wir aber auf noch kürzerem Wege gelangen. Der Reflexionswinkel läßt sich nämlich beim bewegten Spiegel auf dieselbe Art bestimmen, wie beim ruhenden mittels der Konstruktion auf Grund des Huyghensschen Prinzips. Ich erwähne nur die betreffenden Ausführungen von W. M. Hicks[1]) und E. Kohl[2]), die sie bei der Untersuchung des Michelson-Morleyschen Versuches angestellt haben.

Hicks nimmt v als positiv an, wenn sich der Spiegel den einfallenden Strahlen entgegen bewegt. In seiner Formel (1) haben wir also v negativ zu nehmen, um sie in Einklang mit unseren Festsetzungen zu bringen. Dann lautet sie in unserer Bezeichnung

$$\tan\frac{1}{2}\psi = \frac{c+v}{c-v}\tan\frac{1}{2}\varphi. \qquad (9)$$

Nach der Relation, die zwischen dem Parallelwinkel und dem dazu gehörenden Lote besteht, können wir schreiben

$$e^{-u_1'''} = \frac{1 + \operatorname{th} u}{1 - \operatorname{th} u} e^{-u_1}$$

oder

$$u_1''' = u_1 - 2u. \qquad (10)$$

Für den Winkel φ''' hat man bekanntlich u_1''' negativ zu nehmen, da er mit ψ supplementär ist. In welchem Verhältnisse die Größe des Winkels ψ zum Winkel φ stehen wird, hängt von der Richtung der Bewegung des Spiegels relativ zur Lichtquelle ab. In dem betrachteten Falle ist der Winkel ψ größer als φ, da er zum kleineren Lote als Parallelwinkel zugeordnet ist.

1) Phil. Mag. **3**, 15, 1902.
2) Ann. d. Phys. **28**, 262, 1909.

Für das Verhältnis der Amplituden und der Frequenzen gibt Einstein folgende Gleichung:

$$\frac{A'''}{A''} = \frac{\nu'''}{\nu''} = \frac{1 + \frac{v}{c}\cos\varphi''}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}}. \qquad (11)$$

Auf Grund der Relation (2) können wir sie schreiben in der Form

$$\frac{A'''}{A''} = \frac{\nu'''}{\nu''} = (1 + \operatorname{th} u \operatorname{th} u_1'') \operatorname{ch} u,$$

oder auch

$$\frac{A'''}{A''} = \frac{\nu'''}{\nu''} = \frac{\operatorname{ch}(u + u_1'')}{\operatorname{ch} u_1''}. \qquad (12)$$

Berücksichtigt man die Gleichung (7), so wird

$$\frac{A'''}{A''} = \frac{\nu'''}{\nu''} = \frac{\operatorname{ch}(2u - u_1)}{\operatorname{ch}(u - u_1)} = \frac{\operatorname{ch}(u_1 - 2u)}{\operatorname{ch}(u_1 - u)}. \qquad (13)$$

Für den reflektierten Strahl ist aber

$$A'' = A', \quad \nu'' = \nu'; \qquad (14)$$

nach der Formel (28) auf S. 292 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift hat man

$$\frac{A'}{A} = \frac{\nu'}{\nu} = \frac{\operatorname{ch}(u_1 - u)}{\operatorname{ch} u_1}, \qquad (15)$$

und so wird

$$\frac{A'''}{A} = \frac{\nu'''}{\nu} = \frac{\operatorname{ch}(u_1 - 2u)}{\operatorname{ch} u_1}. \qquad (16)$$

Die Verhältnisse der Amplituden und der Frequenzen des einfallenden und des reflektierten Lichtes lassen sich darstellen durch das Verhältnis der Bogen zweier Abstandslinien zwischen gemeinsamen Normalen. Die Gleichung (16) ersetzt uns die Einsteinschen Gleichungen

$$\frac{A'''}{A} = \frac{\nu'''}{\nu} = \frac{1 - 2\frac{v}{c}\cos\varphi + \left(\frac{v}{c}\right)^2}{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}. \qquad (17)$$

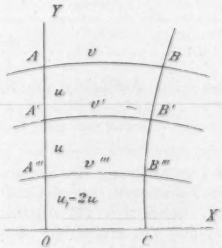


Fig. 2.

In Fig. 2 haben wir die Formeln (15) und (16) graphisch dargestellt. Man ersieht leicht, daß man ν''' (A''') durch Spiegelung von ν (A) auf ν' (A') erhält. Ebenso läßt sich der Winkel φ''' durch Spiegelung des einfallenden Strahles an dem aberrierten Strahle bestimmen. Die Formel (15) für das Dopplersche Prinzip und die Formel (16) für die Amplitude und die Frequenz des reflektierten Lichtes sind von demselben Bau; ebenso die Aberrationsgleichung (6) und die Formel (10) für den Reflexionswinkel.

Mit v haben wir jene Geschwindigkeit bezeichnet, welche durch die Strecke u (für $c = 1$) repräsentiert wird, und mit v' wollen wir jene Geschwindigkeit bezeichnen, die der doppelten Strecke $2u$ entspricht. Aus den vorher erwähnten Gleichungen folgt dann, daß derselbe Lichtstrahl einem mit der Geschwindigkeit v' bewegten Beobachter ebenso beschaffen erscheint, wie er einem ruhenden Beobachter nach der Reflexion an einem mit der Geschwindigkeit v bewegten Spiegel erscheinen würde. In beiden Fällen muß die Bewegung von derselben Richtung sein.

Im Zusammenhange mit diesem Resultate steht auch der Vorgang Batemans[1]), der die Gesetze der Reflexion an bewegten Spiegeln abgeleitet hat auf Grund der Voraussetzung: das Bild eines Gegenstandes entstehe durch die Raum-Zeittransformation

$$\left.\begin{aligned} x' &= -x \operatorname{ch} 2u + t \operatorname{ch} 2u, \\ t' &= t \operatorname{ch} 2u - x \operatorname{sh} 2u. \end{aligned}\right\} \qquad (18)$$

Er schreibt sie in einer anderen Form.

Für einen senkrecht einfallenden Lichtstrahl haben wir $\varphi = 0$, also $u_1 = \infty$, und die Formel (16) geht über in

$$\nu''' = \nu e^{-2u}. \qquad (19)$$

Das Verhältnis der Frequenzen und der Amplituden läßt sich in diesem Falle darstellen als das Verhältnis zweier koaxialer Grenzkreisbogen.

1) H. Bateman, The reflexion of light at an ideal plane mirror moving with a uniform velocity of translation. Phil. Mag. 18, 892, 1909.

Agram, 14. Mai 1910.

(Eingegangen 23. Mai 1910.)

Ausgleichsformeln für Beobachtungen in gleichen Intervallen.

Von Walther Meißner.

Für den in der praktischen Physik nicht selten vorkommenden Fall, daß Beobachtungen von Funktionswerten in gleichen Abständen des Arguments erfolgen, läßt sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, die Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate, sofern es sich um ganze rationale Funktionen nicht zu hohen Grades handelt, allgemein durchführen,

wobei sich verhältnismäßig einfache Endformeln ergeben, in denen nur die beobachteten Werte und die Anzahl der Beobachtungen vorkommen. Voraussetzung für die Gültigkeit der Formeln ist, daß den einzelnen Beobachtungen gleiches Gewicht beigelegt werden kann. Dagegen braucht die Bedingung des gleichen Abstandes der einzelnen Beobachtungen voneinander nicht streng erfüllt zu sein, da man vor der Ausgleichung durch eine Annäherungsmethode, z. B. ein graphisches Verfahren, zu genau gleichen Abständen der aufeinanderfolgenden Argumentwerte übergehen kann.

Es werde der Betrachtung zunächst allgemein eine ganze rationale Funktion $r$ten Grades zugrunde gelegt. Die Anzahl der Beobachtungen, die größer als $r+1$ sein muß, sei n, und die einzelnen in gleichem Abstande des Arguments beobachteten Funktionswerte mögen mit Y_0, Y_1, $Y_2 \ldots Y_\alpha \ldots Y_{n-1}$, die durch Ausgleichung zu ermittelnden Funktionswerte mit y_0, y_1, y_2, $\ldots y_\alpha$, $\ldots y_{n-1}$ bezeichnet werden. Die aufeinanderfolgenden Werte der ganzen rationalen Funktion $r$ten Grades bilden bei gleichen Abständen der Argumentwerte eine arithmetische Reihe $r$ter Ordnung. Bezeichnet man ihre Differenzen erster bis $r$ter Ordnung mit $\delta^1 y_\alpha$ bis $\delta^r y_\alpha$ und läßt bei den Anfangswerten derselben sowie bei dem ersten Funktionswert y_0 der Einfachheit halber den Index o fort, so ist

$$\left.\begin{aligned}
y_0 &= y\\
y_1 &= y + \delta^1 y\\
y_2 &= y + 2\,\delta^1 y + \delta^2 y\\
&\vdots\\
y_\alpha &= y + \binom{\alpha}{1}\delta^1 y + \binom{\alpha}{2}\delta^2 y + \cdots + \binom{\alpha}{r}\delta^r y\\
&\vdots\\
y_{n-1} &= y + \binom{n-1}{1}\delta^1 y + \binom{n-1}{2}\delta^2 y \cdots + \binom{n-1}{r}\delta^r y,
\end{aligned}\right\} \quad (1)$$

wobei durch das Symbol $\binom{\alpha}{r}$ in der üblichen Weise die Größe $\dfrac{\alpha(\alpha-1)\cdots(\alpha-r+1)}{1\cdot 2\cdots r}$ bezeichnet ist.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate soll die Größe

$$S = \sum_{\alpha=0}^{\alpha=n-1} (Y_\alpha - y_\alpha)^2$$

ein Minimum sein. Betrachtet man y, $\delta^1 y$, $\ldots$ bis $\delta^r y$ als die zu ermittelnden Konstanten, so ergeben sich aus der vorstehenden Bedingung die $r+1$ Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial y} = 0; \qquad \frac{\partial S}{\partial \delta^1 y} = 0; \qquad \cdots \frac{\partial S}{\partial \delta^r y} = 0.$$

Mit Rücksicht auf (1) gehen dieselben über in

$$\left.\begin{aligned}
\sum_0^{n-1} Y_\alpha &= y \sum_0^{n-1} a^0 + \delta^1 y \sum_1^{n-1} \binom{\alpha}{1} + \delta^2 y \sum_2^{n-1} \binom{\alpha}{2} + \cdots + \delta^r y \sum_r^{n-1} \binom{\alpha}{r}\\
\sum_1^{n-1} \binom{\alpha}{1} Y_\alpha &= y \sum_1^{n-1} \binom{\alpha}{1} + \delta^1 y \sum_1^{n-1} \binom{\alpha}{1}\binom{\alpha}{1} + \delta^2 y \sum_2^{n-1} \binom{\alpha}{2}\binom{\alpha}{1} + \cdots + \delta^r y \sum_r^{n-1} \binom{\alpha}{r}\binom{\alpha}{1}\\
&\vdots\\
\sum_r^{n-1} \binom{\alpha}{r} Y_\alpha &= y \sum_r^{n-1} \binom{\alpha}{r} + \delta^1 y \sum_r^{n-1} \binom{\alpha}{1}\binom{\alpha}{r} + \delta^2 y \sum_r^{n-1} \binom{\alpha}{2}\binom{\alpha}{r} + \cdots + \delta^r y \sum_r^{n-1} \binom{\alpha}{r}\binom{\alpha}{r}.
\end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Bei sämtlichen im Gleichungssystem (2) vorkommenden Summen kann die untere Grenze gleich null gesetzt werden, wodurch, wie leicht ersichtlich ist, der Wert derselben nicht geändert wird. Die auf den rechten Seiten der Gleichungen (2) vorkommenden Summen lassen sich daher auf die Summen der ersten, zweiten, ... bis $2r$ten Potenzen der $(n-1)$ ersten ganzen Zahlen zurückführen, deren Berechnung zweckmäßig mit Hilfe der Bernoullischen Zahlen auf Grund der zuerst von Bernoulli aufgestellten Formel[1]) für die Summe der Potenzen der n ersten ganzen Zahlen erfolgt. Die auf den linken Seiten stehenden Summen lassen sich in entsprechender Weise auf Summen von der Form $\sum_0^{n-1} Y_\alpha$, $\sum_0^{n-1} \alpha Y_\alpha$, ... bis $\sum_0^{n-1} \alpha^r Y_\alpha$ zurückführen. Die Auflösung des Systems (2) nach y, $\delta^1 y$, $\ldots$ $\delta^r y$ erfolgt am einfachsten durch sukzessive Elimination von y, $\delta^1 y$, $\ldots$ bis $\delta^{r-1} y$.

Bei der Durchführung der Rechnung wollen wir uns auf Funktionen dritten Grades ($r = 3$) beschränken, wobei sich die Anzahl der Gleichungen (2) auf vier erniedrigt. Auch mögen im folgenden der Einfachheit halber die Grenzen sämtlicher Summen, die überall o und $n-1$ sind, fortgelassen werden.

Eliminiert man zunächst aus je zwei aufeinanderfolgenden Gleichungen von (2) die Größe y, so erhält man die drei Gleichungen

1) Cauchy, Résumés analytiques, S. 72, Turin 1833. Jakob Bernoulli, Ars conjectandi, Ostwalds Klassiker Nr. 107, S. 99.

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\Sigma Y_a}{\Sigma a^0} - \frac{\Sigma \binom{a}{1} Y_a}{\Sigma \binom{a}{1}} &= A_0 \delta^1 y + B_0 \delta^2 y + C_0 \delta^3 y \\
\frac{\Sigma \binom{a}{1} Y_a}{\Sigma \binom{a}{1}} - \frac{\Sigma \binom{a}{2} Y_a}{\Sigma \binom{a}{2}} &= A_1 \delta^1 y + B_1 \delta^2 y + C_1 \delta^3 y \\
\frac{\Sigma \binom{a}{2} Y_a}{\Sigma \binom{a}{2}} - \frac{\Sigma \binom{a}{3} Y_a}{\Sigma \binom{a}{3}} &= A_2 \delta^1 y + B_2 \delta^2 y + C_2 \delta^3 y,
\end{aligned}\right\} \quad (3)$$

wobei die Koeffizienten A_0 bis C_2 folgende Werte haben:

$$A_0 = \frac{\Sigma \binom{a}{1}}{\Sigma a^0} - \frac{\Sigma \binom{a}{1}\binom{a}{1}}{\Sigma \binom{a}{1}}; \quad B_0 = \frac{\Sigma \binom{a}{2}}{\Sigma a^0} - \frac{\Sigma \binom{a}{2}\binom{a}{1}}{\Sigma \binom{a}{1}}; \quad C_0 = \frac{\Sigma \binom{a}{3}}{\Sigma a^0} - \frac{\Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{1}}{\Sigma \binom{a}{1}};$$

$$A_1 = \frac{\Sigma \binom{a}{1}\binom{a}{1}}{\Sigma \binom{a}{1}} - \frac{\Sigma \binom{a}{1}\binom{a}{2}}{\Sigma \binom{a}{2}}; \quad B_1 = \frac{\Sigma \binom{a}{2}\binom{a}{1}}{\Sigma \binom{a}{1}} - \frac{\Sigma \binom{a}{2}\binom{a}{2}}{\Sigma \binom{a}{2}}; \quad C_1 = \frac{\Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{1}}{\Sigma \binom{a}{1}} - \frac{\Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{2}}{\Sigma \binom{a}{2}};$$

$$A_2 = \frac{\Sigma \binom{a}{1}\binom{a}{2}}{\Sigma \binom{a}{2}} - \frac{\Sigma \binom{a}{1}\binom{a}{3}}{\Sigma \binom{a}{3}}; \quad B_2 = \frac{\Sigma \binom{a}{2}\binom{a}{2}}{\Sigma \binom{a}{2}} - \frac{\Sigma \binom{a}{2}\binom{a}{3}}{\Sigma \binom{a}{3}}; \quad C_2 = \frac{\Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{2}}{\Sigma \binom{a}{2}} - \frac{\Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{3}}{\Sigma \binom{a}{3}}.$$

Es bestehen nun die Beziehungen

$$\Sigma a^0 = n; \quad \Sigma a^1 = \frac{n(n-1)}{2}; \quad \Sigma a^2 = \frac{n(n-1)(2n-1)}{2 \cdot 3}; \quad \Sigma a^3 = \frac{n^2 (n-1)^2}{4};$$

$$\Sigma a^4 = \frac{n(n-1)(2n-1)(3n^2-3n-1)}{2 \cdot 3 \cdot 5}; \quad \Sigma a^5 = \frac{n^2 (n-1)^2 (2n^2-2n-1)}{3 \cdot 4};$$

$$\Sigma a^6 = \frac{n(n-1)(2n-1)(3n^4-6n^3+3n+1)}{6 \cdot 7};$$

$$\Sigma \binom{a}{1} = \binom{n}{2}; \quad \Sigma \binom{a}{2} = \binom{n}{3}; \quad \Sigma \binom{a}{3} = \binom{n}{4};$$

$$\Sigma \binom{a}{1}\binom{a}{1} = \frac{n(n-1)(2n-1)}{2 \cdot 3}; \quad \Sigma \binom{a}{2}\binom{a}{1} = \frac{n(n-1)(n-2)(3n-1)}{2 \cdot 3 \cdot 4};$$

$$\Sigma \binom{a}{2}\binom{a}{2} = \frac{n(n-1)(n-2)(3n^2-6n+1)}{3 \cdot 4 \cdot 5}; \quad \Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{1} = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(4n-1)}{4 \cdot 5 \cdot 6};$$

$$\Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{2} = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(5n^2-9n+1)}{3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6};$$

$$\Sigma \binom{a}{3}\binom{a}{3} = \frac{n(n-1)(n-2)(n-3)(10n^3-45n^2+47n-3)}{3 \cdot 4 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7}.$$

Auf Grund derselben findet man

$$A_0 = -\frac{n+1}{2 \cdot 3}; \quad B_0 = -\frac{(n+1)(n-2)}{3 \cdot 4}; \quad C_0 = -\frac{(n+1)(n-2)(n-3)}{2 \cdot 4 \cdot 5};$$

$$A_1 = -\frac{n+1}{3 \cdot 4}; \quad B_1 = -\frac{(n+1)(3n-4)}{3 \cdot 4 \cdot 5}; \quad C_1 = -\frac{(n+1)(n-1)(n-3)}{3 \cdot 4 \cdot 5};$$

$$A_2 = -\frac{n+1}{4 \cdot 5}; \quad B_2 = -\frac{(n+1)(n-1)}{5 \cdot 6}; \quad C_2 = -\frac{(n+1)(5n^2-17n+9)}{2 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7}.$$

Formt man auch die linken Seiten von (3) in entsprechender Weise um, so gehen die Gleichungen (3) über in

$$\left.\begin{aligned}
\frac{(n-1)\Sigma Y_a - 2\Sigma a Y_a}{n(n+1)(n-1)} &= -\frac{1}{2 \cdot 3}\delta^1 y - \frac{n-2}{3 \cdot 4}\delta^2 y - \frac{(n-2)(n-3)}{2 \cdot 4 \cdot 5}\delta^3 y; \\
\frac{(2n-1)\Sigma a Y_a - 3\Sigma a^2 Y_a}{n(n+1)(n-1)(n-2)} &= -\frac{1}{3 \cdot 4}\delta^1 y - \frac{3n-4}{3 \cdot 4 \cdot 5}\delta^2 y - \frac{(n-1)(n-3)}{3 \cdot 4 \cdot 5}\delta^3 y; \\
\frac{-(3n-1)\Sigma a Y_a + 3(n+1)\Sigma a^2 Y_a - 4\Sigma a^3 Y_a}{n(n+1)(n-1)(n-2)(n-3)} &= -\frac{1}{4 \cdot 5}\delta^1 y - \frac{n-1}{5 \cdot 6}\delta^2 y - \frac{5n^2-17n+9}{2 \cdot 5 \cdot 6 \cdot 7}\delta^3 y.
\end{aligned}\right\} \quad (3a)$$

Eliminiert man aus je zwei aufeinanderfolgenden Gleichungen von (3a) die Größe $\delta^1 y$, so erhält man nach einigen Umformungen

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{2\cdot 3}{n(n+1)(n+2)}\left\{\Sigma Y_a-\frac{6}{n-2}\Sigma a Y_a+\frac{6}{(n-1)(n-2)}\Sigma a^2 Y_a\right\}=\frac{1}{2\cdot 5}\delta^2 y+\frac{n-3}{4\cdot 5}\delta^3 y\\
&\frac{4}{n(n+1)(n+2)}\left\{\frac{6n^2-6n+4}{(n-1)(n-2)(n-3)}\Sigma a Y_a-\frac{24n-12}{(n-1)(n-2)(n-3)}\Sigma a^2 Y_a+\right.\\
&\qquad\left.+\frac{20}{(n-1)(n-2)(n-3)}\Sigma a^3 Y_a\right\}=\frac{1}{3\cdot 5}\delta^2 y+\frac{4n-9}{3\cdot 5\cdot 7}\delta^3 y.
\end{aligned}\right\}\quad(4)$$

Durch Elimination von $\delta^2 y$ ergibt sich schließlich aus den Gleichungen (4)

$$\left.\begin{aligned}
&\frac{3\cdot 4\cdot 5}{n(n+1)(n+2)}\left\{\Sigma Y_a-\frac{2(6n^2-15n+11)}{(n-1)(n-2)(n-3)}\Sigma a Y_a+\frac{5\cdot 6(n-1)}{(n-2)(n-3)}\Sigma a^2 Y_a-\right.\\
&\qquad\left.-\frac{4\cdot 5}{(n-1)(n-2)(n-3)}\Sigma a^3 Y_a\right\}=-\frac{n+3}{2\cdot 7}\delta^3 y.
\end{aligned}\right\}\quad(5)$$

Löst man die Gleichung (5) nach $\delta^3 y$ sowie die Gleichungen (4), (3a) und (2) nach $\delta^2 y$, $\delta^1 y$ und y auf und fügt noch der Deutlichkeit halber den im vorhergehenden fortgelassenen Index o sowie die Grenzen der Summen hinzu, so erhält man das folgende, für die Ausgleichung zu benutzende, verhältnismäßig einfache Formelsystem:

$$\left.\begin{aligned}
\delta^3 y_0 &= -\frac{4\cdot 5\cdot 6\cdot 7}{n(n+1)(n+2)(n+3)}\left\{\sum_0^{n-1}Y_a-\frac{2(6n^2-15n+11)}{(n-1)(n-2)(n-3}\sum_0^{n-1}aY_a+\right.\\
&\qquad\left.+\frac{2\cdot 3\cdot 5}{(n-2)(n-3)}\sum_0^{n-1}a^2Y_a-\frac{4\cdot 5}{(n-1)(n-2)(n-3)}\sum_0^{n-1}a^3Y_a\right\};\\
\delta^2 y_0 &= +\frac{3\cdot 4\cdot 5}{n(n+1)(n+2)}\left\{\sum_0^{n-1}Y_a-\frac{2\cdot 3}{n-2}\sum_0^{n-1}aY_a+\frac{2\cdot 3}{(n-1)(n-2)}\sum_0^{n-1}a^2Y_a\right\}-\frac{n-3}{2}\delta^3 y_0;\\
\delta^1 y_0 &= -\frac{2\cdot 3}{n(n+1)}\left\{\sum_0^{n-1}Y_a-\frac{2}{n-1}\sum_0^{n-1}aY_a\right\}-\frac{n-2}{2}\delta^2 y_0-\frac{3(n-2)(n-3)}{4\cdot 5}\delta^3 y_0;\\
y_0 &= +\frac{1}{n}\sum_0^{n-1}Y_a-\frac{n-1}{2}\delta^1 y_0-\frac{(n-1)(n-2)}{2\cdot 3}\delta^2 y_0-\frac{(n-1)(n-2)(n-3)}{2\cdot 3\cdot 4}\delta^3 y_0.
\end{aligned}\right\}\quad(6)$$

Als ein Beispiel für die Anwendung der vorstehenden Ausgleichsformeln möge die Aufstellung einer Tabelle für das Holborn-Kurlbaum-Pyrometer dienen, bei dem zwischen der Temperatur t des anvisierten schwarzen Körpers und der Größe i des Stromes der Vergleichsglühlampe in erster Annäherung eine quadratische Beziehung $i=\alpha_0+\alpha_1 t+\alpha_2 t^2$ besteht[1]). Durch Beobachtungen am schwarzen Körper sind für die zu 650, 900, 1150 und 1400°C gehörigen Stromstärken beispielsweise die Werte $i_0=0{,}3664$, $i_1=0{,}4757$, $i_2=0{,}5982$, $i_3=0{,}7432$ Amp. ermittelt. Um das Rechnen mit großen Zahlen zu vermeiden, werden die vorstehenden Werte zunächst von den zu 650, 900, 1150 und 1400°C gehörigen Stromstärken einer anderen Glühlampe, für die eine ausgeglichene Tabelle besteht, abgezogen. Die dadurch sich ergebenden, auszugleichenden Beobachtungsgrößen haben im vorliegenden Falle, in 10^{-4} Amp. ausgedrückt, die Beträge

$$Y_0=+1,\ Y_1=+109,\ Y_2=+77,\ Y_3=-3.$$

Die zur Ausgleichung zu benutzenden Formeln (6) gehen, da für das vorliegende Beispiel $\delta^3 y_0=0$ und $n=4$ zu setzen ist, über in

$$\delta^2 y_0=\frac{1}{2}\left(\sum_0^3 Y_a-3\sum_0^3 aY_a+\sum_0^3 a^2Y_a\right);$$

$$\delta^1 y_0=-\frac{1}{10}\left(3\sum_0^3 Y_a-2\sum_0^3 aY_a\right)-\delta^2 y_0;$$

$$y_0=\frac{1}{4}\sum_0^3 Y_a-\frac{3}{2}\delta^1 y_0-\delta^2 y_0.$$

Die hierin vorkommenden Summen ergeben sich aus der folgenden Tabelle:

a	Y_a	aY_a	a^2Y_a
0	+ 1	0	0
1	+109	+109	+109
2	+ 77	+154	+308
3	− 3	− 9	− 27
$\sum_0^3$ =	+184	+254	+390

Unter Benutzung dieser Werte erhält man für $\delta^2 y_0$, $\delta^1 y_0$ und y_0 die Beträge

$$\delta^2 y_0=-94;\quad \delta^1 y_0=+89{,}6;\quad y_0=+5{,}6.$$

Durch Aufaddieren ergibt sich sodann für die ausgeglichenen Werte y_0 bis y_3 die folgende Tabelle, in der auch die beobachteten Werte Y_0 bis Y_3, die Abweichung derselben von den ausgeglichenen Werten und die endgültigen Werte für die Stromstärken der zu eichenden Glühlampe eingetragen sind. Die letzteren sind

[1]) Holborn u. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 10, 225, 1903.

durch Hinzufügen von y_a zu den Werten der oben erwähnten ausgeglichenen Lampentabelle ermittelt.

a	t_a	$\delta^2 y_0$	$\delta^1 y_a$	y_a	Y_a	$y_a - Y_a$	$ia \times 10^4$
0	650°C	−94		+ 5,6	+ 1	+ 4,6	3669 A.
			+89,6				
1	900			+95,2	+109	−13,8	4743
			− 4,4				
2	1150			+90,8	+ 77	+13,8	5996
			−98,4				
3	1400			− 7,6	− 3	− 4,6	7427

Der unter der Annahme der quadratischen Beziehung zwischen i und t sich ergebende mittlere Fehler der Beobachtung $\pm\sqrt{\frac{\Sigma(y-Y)^2}{n-(r+1)}}$ beträgt im vorliegenden Falle $\pm 21 \cdot 10^{-4}$ Amp., oder in Temperaturgraden ausgedrückt, etwa $\pm 4^0$ C.

Mit Hilfe der bekannten Interpolationsformeln kann man übrigens schon vor der Aufstellung der vorstehenden Tabelle zu einem anderen Intervall des Arguments t übergehen und so zum Beispiel sofort nach der Ausgleichung eine von 100 zu 100 Grad fortschreitende Tabelle berechnen.

In den meisten Anwendungsfällen wird, wie in dem obigen Beispiel, die Aufstellung von Tabellen genügen. Sollte jedoch die Kenntnis der Konstanten a_0, a_1, a_2, a_3 usw. der der Ausgleichung zugrunde gelegten Funktion

$$y = a_0 + a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \text{ usw.}$$

erwünscht sein, so kann man leicht auch diese Koeffizienten aus dem ersten Werte x_0 des Arguments, dem Abstand δx der aufeinanderfolgenden Argumentwerte und den Größen y_0, $\delta^1 y_0$, $\delta^2 y_0$, $\delta^3 y_0$ usw. berechnen. Für Funktionen dritten Grades lauten diese Beziehungen zum Beispiel:

$$a_3 = \frac{1}{6\,\delta x^3}\,\delta^3 y_0;$$

$$a_2 = \frac{1}{2\,\delta x^2}\,\delta^2 y_0 - \frac{x_0 + \delta x}{2\,\delta x^3}\,\delta^3 y_0;$$

$$a_1 = \frac{1}{\delta x}\,\delta^1 y_0 - \frac{2x_0 + \delta x}{2\,\delta x^2}\,\delta^2 y_0 + \frac{3x_0^2 + 6x_0\,\delta x + 2\,\delta x^2}{6\,\delta x^3}\,\delta^3 y_0;$$

$$a_0 = y_0 - \frac{x_0}{\delta x}\,\delta^1 y_0 + \frac{x_0^2 + x_0\,\delta x}{2\,\delta x^2}\,\delta^2 y_0 - \frac{x_0^3 + 3x_0^2\,\delta x + 2x_0\,\delta x}{6\,\delta x^3}\,\delta^3 y_0.$$

Bemerkt mag noch werden, daß man zu den Ausgleichsformeln (6) auch gelangt, wenn man zunächst a_0, a_1, a_2, a_3 als die zu ermittelnden Konstanten auffaßt und erst nach Berechnung derselben zu den Größen y_0 bis $\delta^3 y_0$ übergeht, daß jedoch die im vorhergehenden eingeschlagene Methode die bei weitem einfachere ist.

(Eingegangen 7. Mai 1910.)

Der radiotelegraphische Gleichstrom-Tonsender [1]).

Von H. Rein.

Die wachsende Zahl der radiotelegraphischen Stationen, sowie die dauernde Steigerung der verwendeten Senderenergie haben die Schwierigkeiten einer störungsfreien Zeichenübertragung außerordentlich vermehrt. Je nach der Natur dieser Störungen, mögen sie durch benachbarte Stationen hervorgerufen oder den Einflüssen der Atmosphäre zuzuschreiben sein, müssen sich naturgemäß auch die Mittel unterscheiden, die zu ihrer Beseitigung oder wenigstens Verminderung dienen können.

1. Die Unabhängigkeit von fremden Stationen. Telegraphiert eine feste Sendestation A mit stets gleichbleibender Energie und Wellenlänge und werden von einer beweglichen Empfangsstation B (z. B. Schiffsstation) die jedesmaligen Reichweiten ermittelt, die sich bei verschiedener Wellenabstimmung des Empfangssystemes ergeben, so erhält man ein Diagramm, wie es Fig. 1 (ausgezogene Kurve) schematisch zeigt.

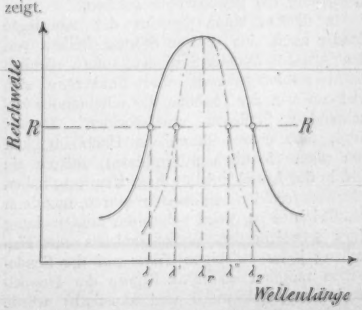


Fig. 1.

1) Die vorliegende neue radiotelegraphische Sendemethode wurde im Laboratorium der C. Lorenz, A.-G. Berlin, ausgearbeitet. Bei den photographischen Aufnahmen leistete mir Herr Dipl.-Ing. Heffner wirksame Hilfe

Beträgt beispielsweise die Entfernung der beiden Stationen R Kilometer und versucht die Empfangsstation B von einer dritten Sendestation C Telegramme aufzunehmen, so wird der Betrieb durch die Zeichen der Station A — annähernd gleiche Empfangsenergien von beiden Stationen vorausgesetzt — stets dann gestört werden, wenn die Telegraphierwelle der Station C innerhalb des Wellenbereiches $(\lambda_2 - \lambda_1)$ liegt. Da aber in der Tatsache, daß eine im Betriebe befindliche Radiostation benachbarte Empfangseinrichtungen störend beeinflußt, kein Vorzug erblickt werden kann, tritt die Bedeutung, welche den mit ungedämpften Wellen arbeitenden Sendestationen zukommt, um so klarer hervor. Denn der oben ermittelte Störungsbereich von $(\lambda_2 - \lambda_1)$ vermindert sich jetzt ceteris paribus zu $(\lambda'' - \lambda')$ (vgl. Fig. 1, strichpunktierte Kurve). Dieser Vorzug, dessen Erkenntnis manchmal in Vergessenheit zu geraten droht, darf auch dann nicht als unwesentlich angesehen werden, wenn die Möglichkeit vorliegt, sich von den Einflüssen fremder Stationen durch Einstellung einer anderen Betriebswellenlänge frei zu machen, da dieses Mittel bei den mit ungedämpften Schwingungen arbeitenden Stationen noch ein bei weitem wirksameres ist.

2. Beseitigung der störenden Einflüsse der Atmosphäre. Die Lösung der Aufgabe, die Störungen durch die atmosphärischen Ladungserscheinungen in der Antenne unwirksam zu machen, ist, sofern man nicht durch besondere Empfangsschaltungen schon wesentliche Verbesserungen erzielt, in einfacher Weise dadurch erreicht, daß man den Signalen der Sendestation ein charakteristisches Geräusch verleiht. Am besten eignen sich hierfür ausgesprochene Töne, da das Gehör diese am leichtesten von anderen Nebengeräuschen unterscheidet. Die Verwendung von Monotelephonen ermöglicht dann weiterhin die vollständige Heraussiebung der gewünschten Zeichen.

In diesem Sinne gewährt der tonerregte Sender auch eine gewisse Störungsfreiheit von den Signalen fremder Stationen, sofern nämlich deren Funkengeräusch oder Funkenton sich wirksam von der Tonhöhe der miteinander verkehrenden Stationen unterscheidet. Daraus folgt, daß eine vollkommene Unabhängigkeit von allen elektrischen Einflüssen, mögen sie nun in der Luftelektrizität ihren Ursprung haben oder von fremden Stationen herrühren, nur dann gewährleistet ist, wenn neben der Beherrschung eines ausreichenden Wellenbereiches die Einstellung jedes beliebigen Tones auf der Sendestation möglich ist. Das Prinzip der Doppelabstimmung (elektrisch und akustisch) würde dann im vollkommensten Maße verwirklicht sein.

Unter Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte ist demnach als das Ideal einer radiotelegraphischen Sendemethode, was die rein elektrische Seite anbelangt, diejenige anzusprechen, welche die Aussendung von elektromagnetischen Schwingungen beliebiger Wellenlänge und Tonhöhe und von solcher Form gestattet, wie sie das beistehende Oszillogramm [Fig. 2[1])] wiedergibt.

Im folgenden soll eine Methode entwickelt werden, welche diesem theoretischen Ziele außerordentlich nahe kommt.

I. Die stetige Wellenvariation.

Diese Forderung, welche an alle Stationen, die nicht rein gewerblichen Zwecken dienen, gestellt wird, ist bei den verschiedenen Systemen meist ohne besondere Schwierigkeiten zu erfüllen. Die eleganteste Lösung in dieser Beziehung stellt die beim Poulsen-Lorenz-System vorzugsweise verwendete „Schwungradschaltung" dar, während bei allen bisherigen Funkensendern, mögen sie mit dem Braunschen Energiekreis ausgerüstet sein oder nach der Wienschen[2]) Stoßerregungsmethode arbeiten, stets die genaue Abgleichung mindestens zweier Schwingungskreise nötig ist. Eine Ausnahme bildet in dieser Hinsicht bis zu einem gewissen Grade der Fall der „idealen" Stoßerregung, bei der das Sekundärsystem durch einen primären Impuls erregt, mit der ihm eigentümlichen Eigenschwingung abklingt. Eine besonders scharfe Abstimmung zwischen Erregerkreis und Antenne wird somit unnötig.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde, fußend auf den Veröffentlichungen von Simon und Reich[3]), Fessenden[4]), Lepel-Burstyn[5]) u. a. folgendes Sendesystem ausgebildet:

Schließt man eine Gleichstromquelle unter Vorschaltung von Widerstand W und Selbstinduktion L an eine Entladungsstrecke, welche parallel einem Hochfrequenzkreise liegt, der seinerseits auf die Antenne induziert, so erfolgt zunächst die Aufladung der Kapazität C, die oszillatorisch oder aperiodisch vor sich gehen kann, je nachdem Widerstand W, Selbstinduktion L und Kapazität C zueinander entwickelt sind.

Demnach lassen sich folgende 3 Fälle unterscheiden:

1) Die Figuren 2, 5, 6, 7, 10, 11, 12, 13, 14 befinden sich auf Tafel XVI und XVII.

2) Zenneck, Leitfaden der drahtlosen Telegraphie, S. 88; Wien, Jahrbuch d. drahtl. Telegr. **1**, 469, 1908; Rendahl, diese Zeitschr. **9**, 203, 1908.

3) Simon und Reich, diese Zeitschr. **4**, 364, 1903; Simon, diese Zeitschr. **4**, 737, 1903.

4) Vgl. Zenneck, Leitfaden der drahtlosen Telegraphie, S. 183.

5) Vgl. Austin, The Electrician **59**, 632, 1907; Lepel, The Electrician **64**, 153, 1909.

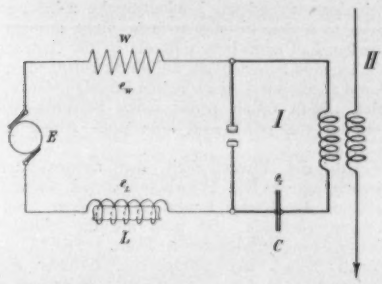


Fig. 3.

a) die Ladung erfolgt aperiodisch $W^2C > 4L$;
b) „ „ „ oszillatorisch $W^2C < 4L$;
c) „ „ „ gerade noch aperiodisch $W^2C = 4L$.

Von diesen Möglichkeiten verdient der oszillatorische Aufladungsvorgang besonderes Interesse. Unter der Annahme, daß die Kapazität C keine Restladung enthält, was bei Verwendung von Glimmerkondensatoren z. B. nicht zutrifft, läßt sich für die Momentanwerte der Teilspannungen folgende Gleichung aufstellen (vgl. Fig. 3):

$$E = e_{W_t} + e_{L_t} + e_{C_t}.$$

Die Spannung an der Kapazität ist identisch mit der an der Entladungsstrecke. Die Weiterentwicklung dieser Ausgangsgleichung führt zu folgenden bekannten Differentialgleichungen.

Für die Spannung:

$$\frac{d^2e}{dt^2} + \frac{W}{L}\frac{de}{dt} + \frac{e}{LC} = \frac{E}{L \cdot C}.$$

Für die Elektrizitätsmenge:

$$\frac{d^2Q}{dt^2} + \frac{W}{L} + \frac{dQ}{dt} + \frac{Q}{LC} = \frac{E}{L}.$$

Für den Strom:

$$E = iW + L\frac{di}{dt} + \frac{1}{C}\int i\,dt.$$

Die Auflösung dieser Beziehungen ergibt die folgenden Ausdrücke:

$$e_{C_t} = E + 2E\frac{\sqrt{LC}}{\sqrt{4LC - W^2C^2}}$$

$$\varepsilon^{-\frac{W}{2L}t} \sin\left\{\frac{\sqrt{4LC - W^2C^2}}{2LC}t - \varphi\right\},$$

$$Q_t = EC + 2EC\frac{\sqrt{LC}}{\sqrt{4LC - W^2C^2}}$$

$$\varepsilon^{-\frac{W}{2L}t} \sin\left\{\frac{\sqrt{4LC - W^2C^2}}{2LC}t - \varphi\right\},$$

$$i_t = \frac{2EC}{\sqrt{4LC - W^2C^2}}$$

$$\varepsilon^{-\frac{W}{2L}t} \sin\left\{\frac{\sqrt{4LC - W^2C^2}}{2LC}t\right\}.$$

Zur besseren Übersicht möge die Annahme zutreffen, daß W^2C^2 klein ist gegenüber $4LC$ und die Phasenverschiebung zwischen Ladestrom und Ladespannung ungefähr 90^0 beträgt. Es gilt dann:

$$e_C = E\left(1 - \varepsilon^{-\frac{W}{2L}t} \cos\frac{1}{\sqrt{LC}}t\right)$$
$$= E - E' \cos\omega t,$$

$$Q_t = EC\left(1 - \varepsilon^{-\frac{W}{2L}t} \cos\frac{1}{\sqrt{LC}}t\right)$$
$$= EC - E'C \cos\omega t,$$

$$i_t = \frac{E}{\sqrt{\frac{L}{C}}}\varepsilon^{-\frac{W}{2L}t} \sin\frac{1}{\sqrt{LC}}t = J' \sin\omega t.$$

Diese Gleichungen besagen, daß, wenn die Aufladung des Kondensators oszillatorisch erfolgt, die Momentanspannung am Kondensator sich aus 2 Summanden zusammensetzt, dem konstanten Wert der Maschinenspannung E und einer Größe $E' \cos\omega t$, welche additiv hinzukommt und einen periodisch schwankenden, in seiner Amplitude stetig abnehmenden Wert darstellt (vgl. Fig. 4).

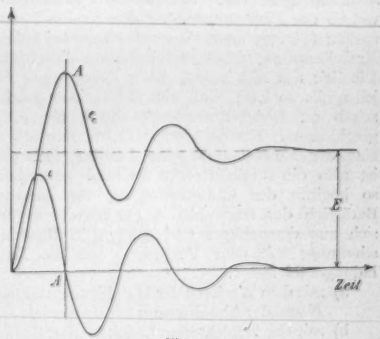


Fig. 4.

Der zeitliche Verlauf der Stromkurve ist, wie aus der analytischen und graphischen Darstellung hervorgeht, ein der Spannungskurve analoger. Ein besonderes Interesse beansprucht die Beantwortung der Frage, bis zu welchem Höchstwert die Funkenspannung ansteigen kann.

Es war:

$$E' = 2E\frac{\sqrt{LC}}{\sqrt{4LC - W^2C^2}}\varepsilon^{-\frac{W}{2L}t}.$$

Verschwindet, wie schon oben angenommen wurde, W^2C^2 gegenüber $4LC$, so gilt:

$$W^2C^2 \sim 0, \qquad \varepsilon^{-\frac{W}{2L}t} \sim 1,$$

also

$$E' = \frac{2E}{2} = E,$$

$$e_{C\max} = 2E,$$

d. h. der größte Spannungswert an der Kapazität kann das Doppelte der Maschinenspannung betragen. Der Maximalwert des Ladestromes ist durch die Gleichung

$$i_{\max} = \frac{E}{\sqrt{\frac{L}{C}}}$$

gegeben.

Es spielt sich nun in stetiger Folge der nachstehende Vorgang ab: Nach Einschaltung der Gleichstromquelle findet so lange ein Ansteigen der Kapazitätsspannung e_C statt, bis sie den Wert der Zündspannung der Funkenstrecke erreicht. Die bis zu diesem Zeitpunkt im Kondensator aufgespeicherte Elektrizitätsmenge

$$Q = \frac{Ce_C^2}{2}$$

setzt sich nunmehr entweder in hochfrequente Schwingungen um, von einer Periodenzahl, welche der Eigenschwingung des Kreises I entspricht (Fig. 3), oder sie verschwindet bei hoher Kreisdämpfung durch aperiodischen Ausgleich. Die Zeit des Abklingens dieser Erscheinung ist jedenfalls so kurz, daß ein wesentlicher Nachschub an Gleichstromenergie durch die kurz geschlossene Funkenstrecke nicht stattfindet. Hat der Kondensator seine Ladung verloren, ist also die Funkenstrecke stromlos geworden, so beginnt der Ladungsvorgang von neuem. Bezüglich der sekundlichen Funkenzahl ergibt sich aus den obigen Gleichungen in Übereinstimmung mit dem Versuche, daß die Entladungszahl steigt:

a) mit dem Wachsen der Maschinenspannung E und der Abnahme des Zündpotentials e_C,

b) mit der verkleinerten Ladekapazität C und

c) mit der Zunahme der Zeitkonstanten $\frac{W}{L}$

oder des Dämpfungsfaktors $\frac{W}{2L}$.

Aus der oszillographischen Aufnahme (Fig. 5) wurde beispielsweise die Zahl der sekundlichen Entladungen zu 7200 berechnet.

Ist die Antenne außergewöhnlich schwach gedämpft und steigert man die Entladungszahl, was ja mit Gleichstrom besonders wirksam zu erzielen ist, so lange, als es die Betriebssicherheit der verwendeten Funkenstrecke zuläßt, so kann man den im allgemeinen nicht anzustrebenden Fall erreichen, daß die in der Antenne abklingende Schwingung an ihrem vollständigen Auspendeln durch einen neuen Impuls gehindert wird. Man erhält somit einen Schwingungsvorgang von annähernd konstanter Amplitude (Fig. 6).

Um die Einwelligkeit der ausgesandten elektromagnetischen Schwingungen zu wahren, arbeiten die Kreise I und II in einer Stoßerregungsmethode, die man als die „ideale" Stoßerregung[1]) bezeichnen kann. Hierzu ist einmal nötig, die elektrischen Größen des Kreises I, also Kapazität C und Selbstinduktion L_1, richtig zu wählen, sodann muß die Funkenstrecke gewissen Anforderungen entsprechen. Sofern die Zündspannung nicht wesentlich mehr wie 1000 Volt beträgt, eignen sich hierfür alle solche Entladungsstrecken, welche die von Wien[2]) und Monasch[3]) angegebene Eigenschaft besitzen, daß ihr Elektrodenabstand innerhalb der „kritischen Zone" liegt. Derartige Konstruktionen sind von verschiedener Seite ausgeführt worden — ein Zeichen, daß man auf eine Funkenstrecke allein noch kein radiotelegraphisches System gründen kann — und seien, ohne ihre Zahl irgendwie zu erschöpfen, im folgenden zusammengestellt:

a) Monasch-Entladestrecke (D. R. P. 193328, 20. X. 1906),

b) Brownsche Entladungsstrecke (The Electrician **58**, 201—202, 1906),

c) Funkenstrecke der Badischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 219416, 20. XII. 1906),

d) Funkenstrecke von Lepel (D. R. P. a. L. 24753, 20. VIII. 1907),

e) Funkenstrecke von Peukert (D. R. P. 211670, 18. III. 1908),

f) Poulsenlampe als Funkenstrecke (D. R. P. 216043, 25. VI. 1908),

g) Löschfunkenstrecke Telefunken (D. R. P. a. G. 27484, 20. VIII. 1908),

h) Entladungsstrecke von Scheller (D. R. P. a. Sch. 32610, 20. IV. 1909).

Je nach ihrer Ausführung läßt sich mit diesen Entladungsstrecken bei passender Wahl der Kreiskonstanten das Phänomen der „idealen" Stoßerregung, d. h. eines Vorganges, bei dem keine ausgesprochene Schwingung den Primärkreis durchströmt, verwirklichen. Die weitere Folge dieser Antennenerregermethode ist, daß die Kopplung beider Hochfrequenzkreise in keiner Weise kritisch ist, ohne daß dadurch die Einwelligkeit der Wellenstrahlung gefährdet

1) Vgl. Simon u. Reich, diese Zeitschr. **4**, 367, 1903.
2) Wien, diese Zeitschr. **7**, 872, 1906.
3) Monasch, Der elektrische Lichtbogen, S. 80.

wird. So wurden bei verschiedenen Antennen Kopplungsfaktoren von 20—60 Proz. gemessen. Im extremsten Falle ließe sich daher die Wellenvariation nur durch Veränderung der elektrischen Größen der Antenne (Einschaltung von Spulen oder Kondensatoren) erzielen. Im allgemeinen wird es jedoch zweckmäßig sein, mit der veränderten Schwingungszahl auch die Größen des Stoßkreises passend zu wählen.

II. Die Tonvariation.

Aus den oben angegebenen Gleichungen für den Ladungsvorgang des Kondensators ergibt sich die Periodenzahl der Aufladung zu:

$$\nu = \frac{\sqrt{4LC - W^2C^2}}{4\pi LC} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC} - \frac{W^2}{4L^2}}.$$

Verschwindet $\frac{W^2}{4L^2}$ gegenüber $\frac{1}{LC}$, so vereinfacht sich der Ausdruck wie folgt:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{1}{LC}},$$

d. h. die Periodenzahl des Ladestromes hängt nur von der Selbstinduktion L und der Kapazität C des Stromkreises ab. Damit wäre die Möglichkeit gegeben, entsprechend der periodischen Aufladung des Kondensators den Entladungsvorgang derart einzuleiten, daß, sowie die Spannung an der Funkenstrecke ihren Höchstwert erreicht, der Ladestrom also seine Richtung umkehrt, dann der Hochfrequenzstoß unter Durchschlagung der Funkenstrecke einsetzt (Fig. 4, Punkt A). Ist dieser abgeklungen, was in außerordentlich kurzer Zeit erfolgt, so beginnt das Phänomen von neuem, die Kondensatorspannung steigt bis zu ihrem Höchstwert, die Funkenstrecke wird leitend usw. Dieser somit regelmäßig einsetzende Vorgang kann, wie die photographische Aufnahme einer rotierenden Heliumröhre zeigt, zur Erzeugung eines reinen, leicht veränderlichen Tones Verwendung finden (Fig. 7).

Da jedoch das regelmäßige Arbeiten des Systemes außerordentlich von der Betriebssicherheit der Funkenstrecke und der exakten Abgleichung der elektrischen Größen der Stromkreise abhängt, wurde zu einer anderen Anordnung übergegangen, deren Wirkungsweise auf folgenden Überlegungen beruht.

Die Durchbildung einer tönenden Sendermethode verlangt die Erzeugung hochfrequenter Schwingungen in der Antenne, welche im Rhythmus des gewünschten Tones ausgestrahlt werden. Diese Aufgabe läßt sich in mannigfacher Weise lösen, sei es, daß man durch passende Wahl der Periodenzahl der Wechselstrommaschine[1]) oder nach dem vorher Gesagten bei Verwendung von Gleichstrom durch richtiges Abgleichen der Kreiskonstanten den Schwingungsvorgang steuert, oder daß man auf mechanischem Wege[1]) den regelmäßigen Ausgleich durch die Entladungsstrecke herbeiführt oder endlich durch Einschaltung besonderer Vorrichtungen[2]) in die Antenne eine rhythmische Wellenstrahlung herbeiführt. Als vorteilhafteste Anordnung wird jedenfalls die anzusehen sein, welche bei einfachster Konstruktion die völlige Unabhängigkeit nicht nur von der Energiequelle, sondern auch von der Hochfrequenzseite gewährleistet. Dies ist nur bei jenen tönenden Sendern der Fall, welche ausschließlich durch die Beeinflussung der Funkenstrecke selbst den Ton erzeugen. Alle mechanischen Mittel jedoch zur Erreichung dieses Zieles können nicht als die zweckentsprechendste Lösung angesehen werden, da hier bewegliche Elemente notwendig sind. In dem zuerst von Duddell gezeigten interessanten Experimente des tönenden Lichtbogens ist eine Methode gegeben, in außerordentlich einfacher und schneller Weise einen Wechselstrom beliebiger Periodenzahl zu erzeugen.

Wird demnach die in Fig. 3 angegebene Anordnung dahin vervollständigt, daß zur Entladungsstrecke ein weiterer Kreis III parallel geschaltet wird (Fig. 8), dessen Selbstinduktion

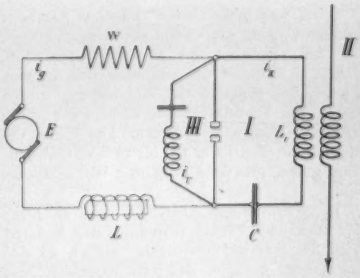


Fig. 8.

und Kapazität derart abgeglichen ist, daß die Eigenschwingung dieses Kreises einem hörbaren Tone entspricht, so fließen in der Funkenstrecke nunmehr 3 Ströme:

a) der Gleichstrom i_g,

b) der niederperiodige Wechselstrom des Tonkreises i_T,

c) der Hochfrequenzstrom des Stoßkreises i_H.

Der Gleichstrom und der Tonkreisstrom ver-

1) Austin, E. T. Z. 1909, S. 112.

1) Vgl. Marconi, E. P. Nr. 20119, 1907, 9 Sept.
2) D. R. P. 207159, 24. Okt. 1906.

einigen sich zu einem Wellenstrom, der den Widerstand der Entladungsstrecke im Rhythmus der Welle periodisch ändert.

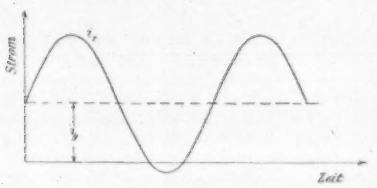


Fig. 9.

Hierdurch wird die Hochfrequenzentladung des Kreises I derart beeinflußt, daß stets in den Zeitmomenten, in welchen der Widerstand der Entladungsstrecke seinen Höchstwert erreicht, zahlreiche Partialfunken einsetzen, während in den Zeiten des Maximalwertes des Wellenstromes die Kapazitätsentladung aussetzen muß. Während demnach ohne Zuschaltung des Tonkreises die mit der Antenne gekoppelte rotierende Heliumröhre das Bild außerordentlich häufiger, sich stetig aneinander reihender Partialentladungen aufweist (Fig. 10), tritt eine scharfe Abgrenzung der einzelnen Entladungsgruppen ein, sobald der Duddellkreis an der Entladungsstrecke anliegt (Fig. 11).

Wird, was mittels einer einfachen Klaviatur geschehen kann, die Größe der Selbstinduktion oder der Kapazität des Tonkreises verändert, so läßt sich damit die Strahlung der Antenne in jedem beliebigen Tonrhythmus steuern. Durch Tasten des Duddellkreises kann somit jedes Tonsignal ausgesendet werden. Die beiden Oszillogramme (Fig. 12 u. 13) für zwei verschiedene Töne geben von dem Vorgange ein deutliches Bild.

In gleichmäßigen Abständen folgt ein Komplex zahlreicher Partialentladungen dem anderen. Wird der Schwingungsvorgang zeitlich so weit auseinander gezogen, daß eine sichtbare Trennung der einzelnen Entladungsfunken stattfindet, so erhält man ein Oszillogramm, wie es Fig. 14 zeigt.

Zusammenfassend ist damit eine Sendemethode gewonnen, welche einmal auf der „idealen" Stoßerregung[1]) fußend, eine einwellige Antennenstrahlung hervorruft, deren Periode leicht verändert werden kann, sodann zur Erzeugung jedes beliebigen Tones geeignet ist, dessen Reinheit weder von der Niederfrequenzseite (Gleichstrommaschine), noch von der Hochfrequenzseite irgendwie beeinflußt wird. Das anzustrebende Ziel der Doppelabstimmung bei einfachem Aufbau der Gesamtapparatur ist somit grundsätzlich gelöst.

Zweier Punkte sei noch besonders Erwähnung getan: Der Größe der Nutzleistung und der Höhe des Wirkungsgrades. Da aus betriebstechnischen Gründen eine wesentliche Steigerung der Gleichstromspannung über 1000 Volt unzulässig ist, dürfte die Primärenergie in etwa 2,5 KW. ihre obere Grenze finden. Hier müssen schon 2—3 Entladungsstrecken in Serie geschaltet werden. Jedoch steht nichts im Wege, zur Steigerung der ausgestrahlten Energie niederperiodigen Wechselstrom zu verwenden unter Beibehaltung der wesentlichen Elemente des Schaltungsaufbaues. Auf diese Verhältnisse, die prinzipielle Neuerungen nicht im Gefolge haben, werde ich in einer späteren Mitteilung zurückkommen. Damit ist, wie bei den bisher bekannten Tonsendern, welche mit hochperiodigem Wechselstrom arbeiten, die Nutzleistung in gleicher Weise steigerbar.

Der Wirkungsgrad der gesamten Senderanordnung, welcher ja bei den Radiostationen nur insofern von ausschlaggebender Bedeutung ist, als er das Gewicht und den Umfang der verwendeten Apparaturen beeinflußt, unterscheidet sich bei Wechselstrombetrieb nicht von dem der bisher bekannten Tonsenderanlagen[1]), bei Verwendung von Gleichstrom liegt er etwa in der Mitte zwischen diesem und dem des Poulsen-Lichtbogensenders.

1) Vgl. E. T. Z. 1910, S. 506.

(Eingegangen 4. Juni 1910.)

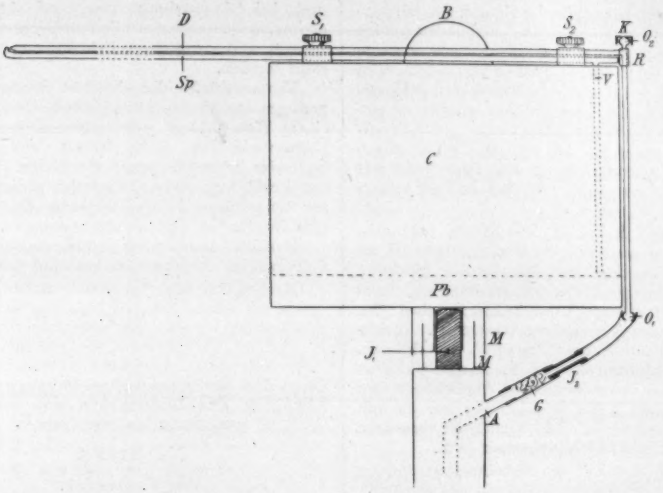
1) Vgl. Glatzel, Verhandl. d. deutsch. Phys. Gesellschaft 1908, S. 54.

Ein Spritzkollektor mit kurzer praktischer Ladezeit.

Von W. Budig.

Die den Flammenkollektoren und Radioelektroden anhaftenden prinzipiellen und praktischen Mängel führten zur Konstruktion von schnell wirkenden Tropfkollektoren. Sie gründen sich auf zwei verschiedene Prinzipien. Einerseits wird dadurch, daß die Flüssigkeit unter erhöhtem Druck aus einer sehr engen Öffnung austritt, eine feine Zerteilung erzielt. Hierher gehören die von Linke und Conrad angegebenen Kollektoren. Linke[1]) ließ die Flüssigkeit aus einer feinen Spitze austreten, die das Ende eines langen Rohres bildete, so daß die

1) F. Linke, Luftelektrische Messungen bei zwölf Ballonfahrten. Abhandlungen der Kgl. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen **3** (5), 672, 1904.



über der Ausströmungsöffnung lastende Wasser-(Alkohol-)Säule den nötigen Druck lieferte. Indessen bietet die Anwendung dieses eigens für Ballonzwecke konstruierten Kollektors auf dem Lande fast unüberwindliche Schwierigkeiten. Conrad[1]) stellte den erforderlichen Druck dadurch her, daß er durch ein Gummigebläse die über der Wasseroberfläche des Kollektors liegende Luft verdichtete, wodurch eine erhöhte Ausflußgeschwindigkeit erzielt wurde. So wurde eine praktische Ladezeit von 13—20 Sekunden für eine Kapazität von 70 cm erreicht. Doch dürfte diese Zeit für manche Zwecke noch etwas lang sein.

Zu einem zweiten Typ gehört der Smirnowsche Kollektor[2]). Bei diesem treten durch einen Pulverisator gleichzeitig Wasser und Luft aus; hierdurch wird eine sehr feine Zerteilung der Kollektorflüssigkeit erzielt und gleichzeitig eine sehr genaue Definition der „Abtropfstelle" gegeben. Die guten Eigenschaften des Smirnowschen Kollektors, dessen sich Verf. mehrfach bediente, werden aber durch einen relativ hohen Wasserverbrauch beeinträchtigt.

Bei einigen Messungen des luftelektrischen Potentialgefälles in Berlin benutzte Verf. eine Kollektorkonstruktion, die eine äußerst kurze praktische Ladezeit bei sehr geringem Flüssigkeitsverbrauch zeigte, und die im folgenden beschrieben werden soll.

1) V. Conrad, diese Zeitschr. **8**, 672, 1907.
2) P. Smirnow, diese Zeitschr. **5**, 597, 1904.

Der Kollektor besteht aus einem zylindrischen Blechgefäß von 10 cm Durchmesser und 7 cm Höhe. Zur Zerteilung der Flüssigkeit dient ein Rohrsystem, das im wesentlichen aus zwei vertikal übereinander gelagerten und miteinander fest verlöteten Röhrchen besteht, dem unteren Spritzrohr Sp (vgl. Figur) und dem oberen Druckrohr D. Dieses System wird mit zwei Schrauben S_1 und S_2 auf dem Deckel des Gefäßes befestigt. Dann ragen Druck- und Spritzrohr noch 35 cm über den Gefäßrand hinaus. (In der Figur abgekürzt gezeichnet). Dicht bei der Verschraubung S_2 taucht das Spritzrohr bei V mit einem vertikal nach unten gerichteten Rohransatz, dem Ansaugrohr, in das Gefäß hinein und reicht nahe bis auf dessen Boden. Das Druckrohr D ist bei R gleichfalls rechtwinklig nach unten gebogen und führt außerhalb des Gefäßes dicht an seiner Wandung entlang und endigt etwas unterhalb des Bodens bei O_1. Der Kollektor wird auf ein Stativ aufgesetzt, das an seinem oberen Ende eine Ebonitisolation J_1 trägt; diese wird durch Messingblechzylinder, die am Stativ und am Kollektor angebracht sind und konzentrisch übereinander greifen, geschützt.

Das Stativ selbst ist ein mit Paraffin getränktes trockenes Holzrohr, das in seinen dielektrischen Eigenschaften dem reinen Paraffin kaum nachsteht. Durch die Bohrung des Stativrohres ist ein Kautschukschlauch gezogen, der dicht unter der Ebonitisolation J_1 bei A herausragt und mit O_1 unter Zwischenschaltung eines iso-

lierenden geschützten (in der Figur ungeschützt gezeichneten) Ebonitröhrchens J_2 verbunden werden kann. Zum Schutze des Isolierröhrchens gegen Staub ist bei G etwas Glaswolle vorgelegt. Wird nun durch den Kautschukschlauch Luft geblasen, die durch $CaCl_2$ vorgetrocknet wurde, so entweicht sie durch die spitze Öffnung des Druckrohrs D, saugt aus der vertikal nach oben gerichteten spitzen Öffnung des Spritzrohrs mit Hilfe des Ansaugrohres Alkohol an und verteilt ihn gleichzeitig sehr fein.

Soll der Kollektor im Ballon gebraucht werden, so wird er mittels des Bügels B an einer Messingkette aufgehängt. Die Zuleitung der Druckluft geschieht alsdann durch O_2, nachdem diese Öffnung durch Abschrauben der kleinen Kappe K freigelegt worden ist. Gleichzeitig wird mit K die Öffnung O_1 verschlossen.

Die Erfahrungen von F. Linke[1]) haben gezeigt, daß es zur Verhütung des Pendelns des Kollektors am Ballon zweckmäßig ist, ihn mit Blei zu beschweren. Das Gefäß ist deswegen am Boden mit Blei ausgegossen (Pb).

Die Wirksamkeit des Kollektors ist äußerst energisch. Ein System, bestehend aus Kollektor, Aluminiumblattelektrometer und 6 m Leitungsdraht von einer mit Hilfe eines Harmsschen Kondensators bestimmten Kapazität von 76 cm, hatte, wenn die Druckluft von einem Handgebläse geliefert wurde, eine praktische Ladezeit von etwa 4 Sekunden. Der Flüssigkeitsverbrauch beträgt pro Minute 10 ccm. Es sind also für eine Messung nur etwa 0,5 ccm Alkohol erforderlich. Da das ganze Gefäß 500 cm³ Inhalt hat, so können mit einer einmaligen Füllung gegen 1000 Einzelmessungen vorgenommen werden.

Es wurde schließlich noch genau untersucht, ob sich aus der feinen Zerteilung der Kollektorflüssigkeit Nachteile ergeben, insbesondere, ob bei der Zerstäubung eine Eigenladung des Kollektors auftrete. Zu diesem Zwecke wurde der ganze Apparat isoliert unter einem engmaschigen Drahtkäfig gestellt und dort in Tätigkeit gesetzt. Als Elektrometer diente ein Binantenelektrometer von Dolezalek[2]), dessen Empfindlichkeit so bemessen war, daß 1 mm Nadelausschlag 0,8 Volt bedeutete. Mit Hilfe dieses Instrumentes war eine Eigenladung nicht nachweisbar. Ist sie also etwa doch vorhanden, bleibt sie ganz erheblich unterhalb der Größen, die bei Messungen des Gefälles in Betracht kommen.

Die Form des Kollektors ist sehr geeignet für Reduktionsmessungen auf ebenem Felde, und bei Anwendung von zwei korrespondierenden Instrumenten mit 1 m Vertikalabstand können äußerst genaue Feldmessungen ausgeführt werden.

Ferner dürfte der Apparat wegen seiner geringen praktischen Ladezeit in Verbindung mit einem Elektrometer von kleiner Kapazität und photographischer Registrierung auf schnellaufender Trommel, wenn die nötige Druckluft zur Verfügung steht, besonders geeignet sein zur temporären Feinregistrierung des Gefälles zum Zweck von Spezialuntersuchungen.

Das Instrument wird von Herrn Mechaniker Schulze in Potsdam-Charlottenhof hergestellt.

Berlin, im Mai 1910.

(Eingegangen 28. Mai 1910.)

1) F. Linke, Inaug.-Dissertation, Potsdam 1901, S. 35.
2) Dolezalek, Zeitschr. f. Elektrochemie **12**, 611, 1906.

Über den Neyreneufschen Versuch für die Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe und seine Verwendung[1]).

Nachtrag.

Von V. Dvořák.

Ich beschrieb dort unter anderem auch einen einfachen Versuch über den Einfluß eines magnetischen Feldes auf Gase; erst nachträglich erfuhr ich jedoch, daß P. Sève ähnliche Versuche schon 1907 ausgeführt hat[2]). Er nahm ein T-Rohr mit Leuchtgas, das nur auf einer Seite angezündet wurde, das andere Ende kam in das magnetische Feld. Er hat auch die Magnetismen verschiedener Gase untereinander verglichen; das Nähere wolle man l. c. nachsehen.

Zum Schlusse gebe ich noch eine Zusammenstellung der neueren mit dem Neyreneufschen Versuche im Zusammenhange stehenden Arbeiten, soweit sie nicht schon früher erwähnt wurden.

1. E. Warburg, Verh. d. Phys. Ges. zu Berlin, 21. Januar 1898 (Referat in der Zeitschr. f. phys. u. chem. U. **14**, 95, 1901).
2. C. Forch, Ein Vorlesungsversuch aus der Lehre vom Gasdruck (Zeitschr. f. phys. u. chem. U. **14**, 91, 1901).
3. P. Steindl, Ein Apparat zum Nachweise der Luftdruckabnahme für kleine Höhenunterschiede (ebendaselbst **19**, 24, 1906).
4. Fr. Ellemann, Ein Apparat zum Nachweise der Luftdruckabnahme für kleine Höhenunterschiede (ebendaselbst **20**, 30, 1907).
5. F. Richarz, Bemerkungen über neue Methoden zum Nachweis der Abnahme

1) Diese Zeitschr. **10**, 670, 1909.
2) Bulletin des Séances de la Société française de physique, 1907, S. 54*.

des Luftdruckes mit der Höhe (ebendaselbst **20**, 238, 1907; der zweite Teil dieser Mitteilung befindet sich im Jahrgange **21**, 38, 1908).

6. U. Behn, Neue Versuche mit der Flammenröhre (ebendaselbst **21**, 41, 1908, nach einer Arbeit im Phil. Mag. **13**, 627, 1907).
7. K. Schreber, Die Methoden von Behn und Warburg zum Nachweise der Abnahme des Luftdruckes mit der Höhe (ebendaselbst **21**, 246, 1908).
9. G. Kemna, Über die Apparate von Steindl und von Behn zum Nachweise der Luftdruckabnahme bei kleinen Höhenunterschieden (ebendaselbst, S. 248).
9. A. Stroman, Versuche über die Saugwirkung strömenden Gases (ebendaselbst, S. 328).
10. P. Steindl, Bemerkungen zu dem Aufsatze des Herrn G. Kemna über die Apparate zum Nachweise der Luftdruckabnahme bei kleinen Höhenunterschieden (ebendaselbst, S. 351).

Agram, den 28. April 1910.

(Eingegangen 3. Mai 1910.)

Zur Frage der Westwanderung seismischer und vulkanischer Aktivität.

(Die Bemerkungen der Herren Krebs und Ansel betreffend[1].)

Von Heinrich Wehner.

Über meinen Anteil an der obengenannten Frage sind beide Herren, wie ich sehe, nicht in ausreichendem Maß unterrichtet. Im Briefwechsel habe ich bereits 1902 Herrn S. Günther in München die Hauptpunkte meiner Idee von der Rotationsdifferenz zwischen starrem Erdkern und starrer Erdrinde mitgeteilt und dann im Frühjahre 1903 mit Herrn D. Kreichgauer in Mödling über die gleiche Frage im schriftlichen Verkehre gestanden. Wenn mir (unterm 3. März 1903) Herr Kreichgauer in angenehm verbindlichen Worten schreibt, er hoffe, daß „meiner" Theorie von der Rotationsdifferenz die Anerkennung nicht mangeln werde, dient das wohl mit Recht zur Befestigung meiner Ansicht, daß ich auch hier keine Autorschaft beansprucht habe, wo ein anderer zu nennen gewesen wäre. Kreichgauer dachte (vgl. seine „Äquatorfrage") nicht sowohl an Differenzen in der Rotation, als vielmehr daran, „daß sich die Erdrinde im Laufe der geologischen Zeitalter äußerst langsam, aber im ganzen doch um große Beträge verschoben habe"[1]). Mit meiner Idee von der vollen Rotation in weniger als einem Jahrtausend hat das natürlich nichts zu tun, zumal Herr Kreichgauer gerade Breitenveränderungen konstatieren möchte, was bei mir eben nicht der Fall zu sein braucht, in meiner Theorie aber eine wichtige Stütze finden könnte. Nur dies glaube ich Herrn Ansel gegenüber genau festlegen zu müssen. Seine Meinung, man habe auf meine Darlegungen nicht weiter einzugehen, da ich ja Daten über die Dimensionen von Kern, Magmaschicht und Mantel vermissen lasse, ist hinfällig, denn in meinem Aufsatze habe ich deutlich auf S. 963, Spalte 1, Anm. 1 den als fehlend bemängelten Nachweis genannt.

1) Diese Zeitschr. **10**, 962, 1909; **11**, 134, 135; **11**, 420, 1910.

1) Die Äquatorfrage in der Geologie. Missionsdruckerei Steyl 1902, S. 372.

(Eingegangen 24. Mai 1910.)

Die Leitgedanken meiner naturwissenschaftlichen Erkenntnislehre und ihre Aufnahme durch die Zeitgenossen[1]).

Von E. Mach.

Um die Erkenntnislehre, der ich einen guten Teil meines Lebens gewidmet habe, in Kürze darzustellen, beginne ich mit Angabe der Umstände, unter welchen diese Gedanken sich entwickelt haben.

Indem ich bei Beginn meiner Lehrtätigkeit als Privatdozent der Physik 1861 auf die Arbeiten der Forscher achtete, über welche ich zu referieren hatte, erkannte ich in der Auswahl der einfachsten, sparsamsten, zweckdienlichsten zum Ziel führenden Mittel das Eigentümliche ihres Vorgehns. Durch den Verkehr mit dem Nationalökonomen E. Hermann 1864, der seinem Beruf gemäß ebenfalls das wirtschaftliche Element in jeder Art von Beschäftigung aufzuspüren suchte, gewöhnte ich mich, die geistige Tätigkeit des Forschers als eine wirtschaftliche oder ökonomische zu bezeichnen. Dies wird schon durch die einfachsten Fälle nahe gelegt. Jeder abstrakt begriffliche, zusammenfassende Ausdruck des Verhaltens von Tatsachen, jeder Ersatz einer Zahlentabelle durch eine Formel oder eine Herstellungsregel, das Gesetz derselben, jede Erklärung einer neuen Tatsache durch eine andere bekanntere,

1) Aus „Scientia", Internationale Zeitschrift für wissenschaftliche Synthese (Wilhelm Engelmann, Leipzig; Williams and Norgate, London; Felix Alcan, Paris; Nicola Zanichelli, Bologna); Vol. VII, Anno IV (1910), Nr. XIV, 2.

kann als eine ökonomische Leistung aufgefaßt werden. Je weiter, eingehender man die wissenschaftlichen Methoden, den systematischen, ordnenden, vereinfachenden, logisch-mathematischen Aufbau analysiert, desto mehr erkennt man das wissenschaftliche Tun als ein ökonomisches.

Als Gymnasiast lernte ich schon 1854 die Lehre Lamarcks durch meinen verehrten Lehrer F. X. Wessely kennen, war also wohl vorbereitet, die 1859 publizierten Gedanken Darwins aufzunehmen. Diese werden schon in meinen Grazer Vorlesungen 1864—1867 wirksam und äußern sich durch Auffassung des Wettstreits der wissenschaftlichen Gedanken als Lebenskampf, als Überleben des Passendsten. Diese Ansicht widerspricht nicht der ökonomischen Auffassung, sondern läßt sich, diese ergänzend, mit ihr zu einer biologisch-ökonomischen Darstellung der Erkenntnislehre vereinigen. In kürzester Art ausgedrückt erscheint dann als Aufgabe der wissenschaftlichen Erkenntnis: Die Anpassung der Gedanken an die Tatsachen und die Anpassung der Gedanken aneinander. Jeder förderliche biologische Prozeß ist ein Selbsterhaltungsvorgang, als solcher zugleich ein Anpassungsprozeß und ökonomischer als ein dem Individuum nachteiliger Vorgang. Alle förderlichen Erkenntnisprozesse sind Spezialfälle oder Teile biologisch günstiger Prozesse. Denn das physische biologische Verhalten der höher organisierten Lebewesen wird mit bestimmt, ergänzt durch den inneren Prozeß des Erkennens, des Denkens. An dem Erkenntnisprozeß mögen sonst noch die verschiedensten Eigenschaften zu bemerken sein; wir charakterisieren diesen zunächst als biologisch und als ökonomisch, d. h. zwecklose Tätigkeit ausschließend.

Diese leitenden Gedanken habe ich in verschiedenen Schriften ausgeführt. Zuerst in „Die Geschichte und die Wurzel des Satzes von der Erhaltung der Arbeit", 1872, mit besonderer Rücksicht auf die Denkökonomie; ferner beide Seiten berücksichtigend in „Die Mechanik in ihrer Entwicklung", 1883, und in „Die Prinzipien der Wärmelehre", 1896. Besonders beachtete ich die biologische Seite der Frage in „Die Analyse der Empfindungen", 1886. In der reifsten Form ist meine Erkenntnislehre behandelt in „Erkenntnis und Irrtum", 1905. Diese Schriften sollen im folgenden der Reihe nach zitiert werden als „E. d. A.", „M.", „W.", „A. d. E.", und „E. u. I.".

Obwohl einzelne Anerkennungen nicht fehlten, so war es doch sehr natürlich, daß namentlich meine ersten Publikationen sowohl von den Physikern als auch von den Philosophen äußerst kühl und ablehnend aufgenommen wurden. In der Tat hatte ich bis in die achtziger Jahre des abgelaufenen Jahrhunderts das Gefühl allein gegen den Strom zu schwimmen, obgleich dies längst nicht mehr der Fall war. Kurz vor Ausgabe der „Mechanik" lernte ich beim Suchen nach Schriften verwandten Inhalts Avenarius', „Philosophie als Denken der Welt nach dem Prinzip des kleinsten Kraftmaßes", 1876, kennen, und konnte diese Arbeit noch im Vorwort zur Mechanik anführen. Schon 2 Jahre nach meiner „Analyse" erschien der erste Band von Avenarius', „Kritik der reinen Erfahrung", 1888, und einige Jahre später ermutigten mich die Arbeiten von H. Cornelius, „Psychologie als Erfahrungswissenschaft", 1897, und „Einleitung in die Philosophie", 1903, und J. Petzoldt, „Einführung in die Philosophie der reinen Erfahrung", 1900. So sah ich, daß ich wenigstens einem Teil der Philosophen nicht gar so fern stand, als ich lange dachte. Freilich findet der längst verstorbene Avenarius auch heute sein Publikum mehr in Italien, Frankreich und Rußland, als in seinem Vaterlande. Erst vor einigen Jahren wurde ich mit W. Schuppes Arbeiten namentlich mit seiner „Erkenntnistheoretischen Logik", 1878, bekannt und sah, daß dieser Autor schon 1870 verwandte Bahnen eingeschlagen hatte.

Weit seltener fand ich Zustimmung bei den Physikern. Zwar hatte ich und auch die „Energetik", Ostwalds einen sehr berühmten Vorgänger in W. J. M. Rankine, der schon in seiner 1855 erschienenen kleinen Abhandlung „Outlines of the Science of Energetics"[1]) auf den Unterschied der erklärenden (hypothetischen) und der abstrakten (beschreibenden) Physik hinwies und die letztere als die eigentlich wissenschaftliche empfahl, zu welcher die erstere nur die vorbereitende Stufe bilden sollte. Allein schon der Umstand, daß mir Rankines Ausführungen bei Beginn meiner Arbeit noch unbekannt waren und sein konnten, bezeichnet genügend deren geringe räumliche und zeitliche Fernwirkung. Als ich nun in „E. d. A." für die ökonomische Darstellung des Tatsächlichen, für die Ermittlung der Abhängigkeit der Erscheinungen voneinander eintrat, was wenigstens teilweise als eine Erneuerung der Rankineschen Vorschläge anzusehen ist, blieb dies selbstverständlich ebenso unbeachtet. Das „allgemeine Staunen", mit welchem 2 Jahre später Kirchhoffs Bezeichnung der Aufgabe der Mechanik als „vollständige einfachste Beschreibung der

1) The Edinburgh New Philos. Journ. Vol. II (New Series) p. 120, 1855.

Bewegungen" aufgenommen wurde, ist ebenso charakteristisch. Die vereinzelten Äußerungen, welche als Zustimmung zu der neuen Auffassung angesehen werden können, habe ich in dem Vorwort zum zweiten Abdruck von „E. d. A." 1909 erwähnt. Spät hören wir das Wort von Hertz, die Maxwellsche Theorie bestünde eigentlich in den Maxwellschen Gleichungen, spät hören wir die Worte von Helmholtz in der Vorrede zu Hertz' Mechanik, S. XXI. Erst 1906 erschien P. Duhem, „La Théorie physique", welche vollständig mit dem alten Standpunkt bricht.

Bei meinen historischen Studien über Mechanik und Wärmelehre erleichterte mir die biologisch-ökonomische Auffassung des Erkenntnisprozesses ungemein das Verständnis der wissenschaftlichen Entwicklung. Der durch das Streben nach Selbsterhaltung zu praktisch-ökonomischem Verhalten gedrängte Mensch reagiert zunächst ganz instinktiv auf günstige und ungünstige Umstände. Sobald aber die soziale Entwicklung, die Teilung der Arbeit, die Entstehung des Handwerkerstandes den einzelnen nötigt, seine Aufmerksamkeit den Zwischenmitteln, den Zwischenzielen zur Befriedigung der Bedürfnisse zuzuwenden, so tritt eigentlich erst bewußt der Intellekt in Wirksamkeit. Die praktische Unbehaglichkeit wird alsbald durch die drängende intellektuelle Unbehaglichkeit ersetzt. Das willkürlich gewählte Zwischenziel wird nun mit demselben Eifer und mit denselben Mitteln verfolgt, als vorher etwa die Stillung des Hungers. Die instinktiven Bewegungen des Wilden, die halbbewußt erlernten Griffe des Handwerkers sind die Vorbereitungen der Begriffe des Forschers. Die Ansichten und die verachteten banausischen Künste des Handwerks gehen unvermerkt in die Ansichten und Kunstgriffe des Physikers über, und die Ökonomie der Tat wächst allmählich zur intellektuellen Ökonomie des Forschers aus, die sich auch in dem Streben nach den idealsten Zielen betätigen kann.

Die Äußerungen dieser Ökonomie sehe ich deutlich in der allmählichen Zurückführung der statischen Gesetze der Maschinen auf ein einziges, das der virtuellen Verschiebung oder des Verschwindens der Arbeit, in dem Ersatz der Keplerschen Gesetze durch das einzige Newtonsche $d^2r/dt^2 = mm'/r^2$, in der Verminderung, Vereinfachung und Klärung der Begriffe der Dynamik. Deutlich sehe ich die biologisch-ökonomische Gedankenanpassung, die nach dem Prinzip der Kontinuität (Permanenz) und dem der zureichenden Bestimmtheit vorgeht, den Begriff „Wärme" in die beiden Begriffe „Temperatur" und „Wärmemenge" spalten, sehe wie dann der Begriff „Wärmemenge" zur „latenten Wärme", zu den Begriffen „Energie" und „Entropie" führt. Aber dies auszuführen, ist Sache von Büchern und nicht Gegenstand einer Abhandlung.

Der biologisch-ökonomische Gesichtspunkt mag willkürlich, beschränkt und einseitig, vielleicht auch unpassend bezeichnet sein, für falsch oder unfruchtbar kann ich ihn nicht halten. Petzoldt spricht lieber von Stabilität als von Ökonomie. Ich zog den Ausdruck Ökonomie vor, weil diese Analogie zum vulgären Leben mich zuerst zum Verständnis wissenschaftlicher Wandlungen geleitet hat. Übrigens kommen später noch andere Gesichtspunkte zur Sprache.

Um nun deutlich zu machen, welcher Auffassung meine Erkenntnislehre bei hervorragenden modernen Physikern begegnet, bitte ich den Leser womöglich M. Plancks, „Die Einheit des physikalischen Weltbildes", Leipzig, S. Hirzel, 1909[1]), zur Hand zu nehmen, da ich mich mit dieser 38 Seiten fassenden Schrift etwas auseinandersetzen muß. Ohne auf die Form zu reagieren, oder diese gar nachzuahmen — le style c'est l'homme — will ich deren Inhalt rein sachlich besprechen.

Planck unterscheidet S. 4 zwei Methoden des Betriebes der Physik, ungefähr im Sinne Rankines, die von erfaßten Einzelerscheinungen ausgehende, kühn verallgemeinernde und erklärende und die nüchtern beschreibende. Als Beispiele für die erstere nennt er des Thales Wassertheorie, Ostwalds Energetik und Hertz' „geradeste Bahn", als Vertreter der zweiten Methode führt er Kirchhoff an. Nun freue ich mich zwar, daß der Energetik sogar eine bedeutende „Stoßkraft" zugeschrieben wird, während sie noch in Lübeck „nicht das geringste" geleistet hatte, aber die Energetik kann ich nur zur zweiten Rankineschen Methode rechnen, ebenso wie den Hertzschen Gedanken der geradesten Bahn. Wenn man ferner Kirchhoffs „vollständige einfachste Beschreibung" genau übt, nicht nur „Beschreibung", so bleibt kein Raum für Erklärungen. Denn „ist einmal eine Tatsache nach allen ihren Seiten bekannt, so ist sie eben dadurch erklärt und die Aufgabe der Wissenschaft ist beendigt" (J. R. Mayer). Kirchhoff kann also wenigstens in seinem Fall an keinen Gegensatz zu einer zweiten Methode gedacht haben. Nach P. kann die Forschung auf keine der beiden Methoden verzichten; ich halte allerdings die Kirchhoffsche für die richtige, ohne der andern die historisch erprobte Nützlichkeit abzusprechen.

1) Diese Zeitschr. 10. 62, 1909.

S. 5 (Phys. Zeitschr. **10**, 62, 1909) frägt P., wie das physikalische Weltbild, welches durch Anwendung dieser Methoden zustande kommt, beschaffen ist? „Ist dasselbe lediglich eine zweckmäßige, aber im Grunde willkürliche Schöpfung unseres Geistes, oder finden wir uns zur gegenteiligen Auffassung getrieben, daß es reale, von uns ganz unabhängige Naturvorgänge widerspiegelt?" Ich kann hier keinen unvereinbaren Gegensatz finden. Zweckmäßig muß es sein, um uns zu leiten; was würden wir sonst damit anfangen? Von der Individualität abhängig, also in gewissem Sinne willkürlich muß es wohl ebenfalls sein. Das zeigt der Vergleich der Newtonschen mit der Huygensschen, Biotschen, Young-Fresnelschen Optik, der Vergleich der Lagrangeschen mit der Poinsotschen und Hertzschen Mechanik. Wer könnte die Forscher hindern, auf verschiedene Seiten der Tatsachen ihre besondere Aufmerksamkeit zu richten? Etwa das Dekret eines hinreichend angesehenen Physikers? Natürlich wird aber das menschliche, sozial sich erhaltende Weltbild durch den Wechsel der Forscher zusehends unabhängiger von der Individualität, fortschreitend ein reinerer Ausdruck der Tatsachen. Im allgemeinen kommen aber in jeder Beobachtung, in jeder Ansicht sowohl die Umgebung als auch der Beobachter zum Ausdruck.

S. 6, 7 (PZ 63) enthalten bekannte historische Tatsachen, über die kaum etwas zu bemerken ist.

S. 8 u. f. (PZ 64) ist von der Vereinheitlichung des Systems der Physik die Rede, gegen die gewiß niemand etwas einzuwenden hat, am allerwenigsten der Vertreter der Denkökonomie, selbst wenn diese Vereinheitlichung nur eine vorläufige, hypothetisch-fiktive[1]) sein sollte. Nur glaube ich allerdings, daß die Elektrodynamik, oder sagen wir die Lorentzsche Theorie viel mehr Aussicht hat, nach W. Wiens Auffassung die Mechanik als speziellen Fall in sich aufzunehmen, als umgekehrt.

Auch den Ausführungen, die nun von S. 10 an bis etwa 29 (PZ 64—71) folgen, die sich auf den ersten und zweiten Hauptsatz der Thermonynamik beziehen, namentlich auf die wichtige Unterscheidung reversibler und irreversibler Vorgänge, kann ich im wesentlichen zustimmen. Denn wenn auch die betreffenden Sätze gerade bei Gelegenheit und auf Anlaß praktisch-ökonomischer Fragen gefunden worden sind, so ist die Denkökonomie in ihren Zielen durchaus nicht auf die Untersuchung menschlich-praktisch-ökonomischer Bedürfnisse beschränkt und gebunden.

1) Den Ausdruck „fiktiv" entlehne ich von H. Driesch.

Nur meiner Abneigung gegen die hypothetisch-fiktive Physik kann ich nicht entsagen. Darum habe ich auch meine besondere Meinung über die Wahrscheinlichkeits-Untersuchungen Boltzmanns auf Grundlage der kinetischen Gastheorie, betreffend den zweiten Hauptsatz. Wenn Boltzmann gefunden hat, daß Vorgänge entsprechend dem zweiten Hauptsatz sehr wahrscheinlich, entgegen demselben nur sehr unwahrscheinlich sind, so kann ich nicht annehmen, daß das Verhalten gemäß diesem Satz nachgewiesen sei. Auch kann ich es nicht richtig finden, wenn P. den ersten Teil annimmt, ohne dem zweiten Teil folgen zu wollen (S. 24 PPZ 70), denn beide Hälften der Folgerung sind nicht von einander trennbar. Wie könnte auch ein absolut konservatives System elastischer Atome durch die geschicktesten mathematischen Betrachtungen, die ihm doch nichts anhaben können, dazu gebracht werden, sich wie ein nach einem Endzustand strebendes System zu verhalten? Vgl. „W.", 2. Aufl., S. 364, ferner Seeliger, „Über die Anwendung der Naturgesetze auf das Universum", S. 20, Münchener Akad., 1. Mai 1909.

S. 29 (PZ 72) konstatiert P., daß die Sinnesempfindungen als die Quelle unserer Erfahrung nicht ignoriert werden dürfen, daß aber das farblose kinetische Weltbild wegen seiner Einheitlichkeit doch vorzuziehen sei. Dieses Weltbild sei (S. 31 PZ 72) nicht nur unabhängig vom Individuum, sondern auch für alle Zeiten und Völker, ja auch für die anders organisierten Marsbewohner gültig. Wer dies nicht anerkennt, sage sich von der physikalischen Denkweise los. S. 34 (PZ 73) finden wir die Behauptung, die Atome seien nicht weniger real als die Himmelskörper, und daß ein Atom Wasserstoff $1{,}6 \cdot 10^{-24}$ g wiegt, sei ebenso gewiß, wie daß der Mond 7.10^{25} g wiegt. Eine ähnliche Äußerung finden wir übrigens bei dem berühmten Begründer der modernen Elektronentheorie H. A. Lorentz.

Auch ich betrachte die Sinnesempfindungen als die Quelle aller Erfahrung, glaube aber nicht, daß sie bestimmt sind, nach Fundierung der physikalischen Begriffe sofort wieder vergessen zu werden, sondern schreibe ihnen höheren Wert zu, namentlich als Band zwischen der Physik und den anderen Naturwissenschaften. Ich habe anderwärts zu zeigen versucht, wie ohne künstliche Hypothesen allmählich eine einheitliche Physik aufgebaut werden kann[1]), allerdings nicht in einer Woche.

Die Sorge um eine für alle Zeiten und

1) Über das Prinzip der Vergleichungen in der Physik. „Populäre Vorlesungen", 3. Aufl. 1903, S. 263.

Völker bis zu den Marsbewohnern gültige Physik, während uns noch manche physikalische Tagesfragen recht drücken, scheint mir sehr verfrüht, ja fast komisch. Aber auch auf diese Frage habe ich schon vor Jahren geantwortet. Alle Lebewesen, welche künftig Physik treiben werden, werden wie wir für ihre Lebenserhaltung zu sorgen, daher zunächst auf das ökonomisch Wichtige, Beständige in der Natur zu achten haben, womit sogar schon der Anknüpfungspunkt zu unserer Physik, sofern diese ihnen wunderbarerweise zugänglich sein sollte, gegeben wäre[1]). Ja, ich zweifle auch nicht, daß ein uns analog organisiertes Wesen, wenn es vor Entstehung oder nach dem Untergang der Erde irgendwo im Weltraum beobachten könnte, einen dem von uns konstatierten entsprechenden Weltlauf wahrnehmen würde. Nur diesen hypothetischen Sinn kann ich vernünftigerweise der Planckschen Frage S. 32 (PZ 73) beilegen. Das alles hängt gerade nach meiner biologisch-ökonomischen Auffassung gar nicht so in der Luft und überhaupt gar nicht von der Qualität der Empfindungen ab. — Was endlich die „Realität" der Atome betrifft, so zweifle ich gar nicht, daß wenn die Atomentheorie der sinnlich gegebenen Realität quantitativ angepaßt ist, auch die hieraus gezogenen Folgerungen in irgendeiner Weise zu den Tatsachen in Beziehung stehen werden, nur in welcher bleibt fraglich. Der Abstand der Gläser des ersten dunklen Ringes im reflektierten Licht entspricht der Hälfte der Anwandlungsperiode nach Newton, aber einem Viertteil der Wellenlänge nach Young-Fresnel. So können auch die Ergebnisse der Atomentheorie noch mannigfaltige und nützliche Umdeutungen erfahren, auch wenn man sie nicht geradezu eilfertig für Realitäten hält. Also den Glauben der Physiker in Ehren! Ich kann ihn aber nicht zu dem meinigen machen.

Wenn der Plancksche Vortrag mit S. 32 (PZ 73) abgeschlossen hätte, so wäre für mich gar kein Anlaß gewesen, mich mit demselben zu beschäftigen. Nun beginnt aber an dieser Stelle eine ausdrücklich gegen mich gerichtete Polemik, die mir erst zum Bewußtsein brachte, daß auch die in dem vorausgehenden Teil bemerkbaren Spitzen, die allerdings an mir vorbeifuhren, ohne mich zu verwunden, ebenfalls mir, oder doch meinesgleichen zugedacht waren. Deshalb habe ich auch den ersten Teil besprochen. Namentlich die Polemik, welche das Ende bildet, bestimmt mich aber durch das Ungewöhnliche der Form, durch die vollständige Unkenntnis der bekämpften Sache und durch den eigentümlichen Schluß zu einigen Worten der Entgegnung. Die Richtigstellung des Planckschen Referates über meine vermeintlich perverse Auffassung der Empfindungen muß ich einem folgenden Abschnitt dieser Abhandlung zuweisen.

Wie der Leser wohl bemerkt hat, genügt die biologisch-ökonomische Auffassung des Erkenntnisprozesses vollständig, um zu jener der heute gangbaren Physik in ein verträgliches, ja freundliches Verhältnis zu treten. Die eigentliche Differenz, die sich bisher geoffenbart hat, bildet der Glaube an die Realität der Atome. Das ist es auch, weswegen Planck kaum genug degradierende Worte für solche Verkehrtheit finden kann. Will man sich an psychologischen Konjekturen erfreuen, so muß man seinen Vortrag selbst lesen, und ich kann nur wünschen, daß es geschehe. Nachdem nun P. noch mit christlicher Milde zur Achtung für den Gegner gemahnt, brandmarkt er mich schließlich mit dem bekannten Bibelworte als falschen Propheten. Man sieht, die Physiker sind auf dem besten Wege, eine Kirche zu werden und eignen sich auch schon deren geläufige Mittel an. Hierauf antworte ich nun einfach: Wenn der Glaube an die Realität der Atome für Euch so wesentlich ist, so sage ich mich von der physikalischen Denkweise los (P.: S. 31 u. PZ 72), so will ich kein richtiger Physiker sein (P.: S. 33 u. PZ 73), so verzichte ich auf jede wissenschaftliche Wertschätzung (P.: S. 35 u. PZ 74), kurz, so danke ich schönstens für die Gemeinschaft der Gläubigen. Denn die Denkfreiheit ist mir lieber.

Ich muß noch einer für meine Denkrichtung bestimmenden Anregung gedenken. Es ist zeitlich die erste, die ich aber aus besonderen Gründen zuletzt erwähne. Schon 1853, in früher Jugend, wurde meine naiv-realistische Weltauffassung durch die „Prolegomena" von Kant mächtig erschüttert. Indem ich ein oder zwei Jahre später das „Ding an sich" instinktiv als müßige Illusion erkannte, kehrte ich auf den bei Kant latent enthaltenen Berkeleyschen Standpunkt zurück. Die idealistische Stimmung vertrug sich aber schlecht mit physikalischen Studien. Die Qual wurde noch vergrößert durch die Bekanntschaft mit Herbarts mathematischer Psychologie und mit Fechners Psychophysik, die Annehmbares und Unannehmbares in inniger Verbindung boten. Nach Beendigung der Universitätsstudien fehlten zum Unglück oder Glück die Mittel zu physikalischen Untersuchungen, wodurch ich zunächst auf das Gebiet der Sinnesphysiologie gedrängt wurde. Hier, wo ich meine Empfindungen, zugleich aber deren Bedingungen in der Um-

1) E. u. I., 2. Aufl. 1906, S. 149.

gebung beobachten konnte, gelangte ich, wie ich glaube, zu einer natürlichen, von spekulativ-metaphysischen Zutaten freien Weltauffassung. Die durch Kant eingepflanzte Abneigung gegen die Metaphysik, sowie die Analysen Herbarts und Fechners führten mich auf einen dem Humeschen naheliegenden Standpunkt zurück[1]).

Wir finden uns empfindend, denkend und handelnd mit unorganischen und organischen Körpern, Pflanzen, Tieren und Menschen nebeneinander im Raume. Meinen Leib unterscheide ich durch besondere Eigentümlichkeiten des Verhaltens von den ähnlichen Leibern der anderen Menschen. Die Beobachtung anderer Menschen führt durch eine unwiderstehliche Analogie zur Annahme, daß sie ganz ähnliche Beobachtungen machen wie ich, daß ihr Leib für sie dieselbe Sonderstellung einnimmt, wie für mich der meinige, daß sich an ihren Leib ebenso besondere Empfindungen, Wünsche, Handlungen knüpfen, wie an den meinigen. Ihr Verhalten nötigt mich ferner anzunehmen, daß ihnen mein Leib und die übrigen Körper ebenso unmittelbar gegeben sind, wie mir ihr Leib und die anderen Körper, daß dagegen meine Erinnerungen, Wünsche usw. für sie ebenso nur erschließbar sind, wie für mich die ihrigen. Das allen gemeinsam Gegebene nennen wir das Physische, das nur einem unmittelbar Gegebene, allen anderen nur Erschließbare nennen wir das Psychische. Das nur einem Gegebene kann man auch das Ich nennen.

Die einfachsten Erfahrungen genügen, um die Annahme einer allen gemeinsamen Welt und anderer Ich außer dem eigenen zu begründen, welche Annahmen sich für das theoretische und praktische Verhalten zunächst gleich vorteilhaft erweisen. Die genauere fortschreitende Erfahrung lehrt aber, daß die Welt uns durchaus nicht so unmittelbar gegeben ist, als es anfangs schien. Um einen Körper zu sehen, bedarf es der Gegenwart eines anderen selbstleuchtenden; um einen Körper zu hören, muß derselbe erschüttert werden und diese Erschütterungen müssen unser Ohr erreichen. Das aufnehmende Auge und Ohr muß ferner gesund, funktionsfähig sein. Schon der gewöhnliche Mensch kennt den Einfluß der äußeren Umstände und der Sinnesorgane auf den Eindruck der Welt, welche daher jedem etwas verschieden erscheint. Die wissenschaftliche Erfahrung bestätigt dies, ja sie lehrt sogar, daß die Empfindung (Wahrnehmung) durch das Endglied einer aus der Umgebung ins Zentralorgan reichenden Kette bestimmt ist, welches ausnahmsweise auch ohne äußere Anregung als Halluzination selbständig auftreten kann. In diesem Fall ist eine Berichtigung durch andere Sinne oder auch andere Personen nötig, wenn es sich um ein Urteil handelt, welches wissenschaftlichen, also sozialen Wert haben soll. Die Überschätzung dieses Ausnahmefalles führt leicht zu monstreusen idealistischen oder selbst solipsistischen Systemen.

Es wäre sehr sonderbar, wenn die Erfahrung über die Welt durch ihre Verfeinerung sich selbst aufheben und von der Welt selbst nichts als unerreichbare Phantome übrig lassen würde[1]). In der Tat können wir uns durch eine genauere Untersuchung von dieser Besorgnis befreien. Alles was wir sehen, hören, tasten usw. hängt davon ab, was wir sonst noch in unserer Umgebung sehen, hören, tasten usw., aber auch davon, was an unserem Leib durch gröbere oder feinere sinnliche Untersuchung konstatiert werden kann. Dies gilt nicht nur von den Wahrnehmungen im ganzen, sondern auch noch, wenn wir unsere Sinnesempfindungen in die einfachsten qualitativen Elemente: Farben, Töne, Drucke usw. zerlegen, für diese Elemente selbst. Nennen wir $ABCDE\ldots$ die sinnlichen Elementarbestandteile der Umgebung, U die Umgrenzung unseres Leibes gegen die Umgebung und $KLMN\ldots$ die sinnlichen Elementarbestandteile, die wir innerhalb der geschlossenen Fläche U vorfinden. Dann ist jedes Element der ersten Gruppe, z. B. A (das Grün eines Blattes), von anderen Elementen derselben Gruppe, z. B. B (dem grünhaltigen Sonnenlicht), aber auch von den Elementen der zweiten Gruppe, z. B. K (Offensein der Augen) und etwa N (Empfindlichkeit der Netzhaut) abhängig. Diese ganz unabhängig von irgendeiner Theorie konstatierbaren Tatsachen können und dürfen von keiner gesunden Erkenntnislehre übersehen werden. Jeder wird die Abhängigkeit innerhalb der ersten Gruppe als eine physikalische, die ganz anders geartete,

1) Direkt bin ich von Hume, dessen Arbeiten ich gar nicht kannte, nicht beeinflußt worden, dagegen kann dessen jüngerer Zeitgenosse Lichtenberg auf mich gewirkt haben. Wenigstens erinnere ich mich des starken Eindrucks, den sein „Es denkt" mir zurückgelassen hat. Humes „Untersuchungen über den menschlichen Verstand" lernte ich in der Kirchmannschen Übersetzung erst zu Ende der achtziger Jahre kennen, den viel wichtigern „Treatise on human nature" gar erst 1907/8. Ich betrachte heute den metaphysikfreien Standpunkt als ein Produkt der allgemeinen Kulturentwicklung. Vgl. „Sur le rapport de la physique avec la psychologie", Binet, L'Année Psychologique 12, 303—318, 1906.

1) L'Année Psychologique 12, 307.

die Grenze U überschreitende Abhängigkeit als eine physiologische erkennen[1]).

Die Zusammenfassung der letzten Zeilen genügt nun schon, um die verschiedenen Bedenken Plancks bezüglich der Empfindungen auf ihren wahren Wert zurückzuführen. Was wir an Abhängigkeit der $ABCDE\ldots$ voneinander bemerken, ist gar nicht willkürlich, es ist physikalisch oder, wenn man es durchaus so nennen will, real. (P.: S. 5 u. PZ 63). Nur das Physiologische hängt von der Individualität des Leibes ab, ist aber darum noch nicht gesetzlos, sondern wie der Einfluß eines individuellen Galvanometers, Thermometers usw. bestimmbar und eliminierbar. Hiermit ist auch die Bemerkung von P.: S. 35 (PZ 74) über das Reale erledigt. Weit entfernt zu bedauern, daß wir die Sinnesempfindungen nicht ausschalten können (P.: S. 29 u. PZ 72), müssen wir sie vielmehr als die einzige unmittelbare Quelle der Physik schätzen und dürfen sie auch nach der Benützung nicht sofort vergessen. Denn, wenn der Ursprung des Begriffes „Kraft" auf den „Muskelsinn" zurückzuführen ist (P.: S. 7 u. PZ 63), so lehrt uns dies, daß immer und überall, wo der Muskelsinn ins Spiel kommt oder kommen könnte, wir auch eine Beschleunigung eines Beweglichen anzunehmen haben, wie sie Galilei nur für den Fall eines schweren Körpers nachgewiesen hat[2]). An eine Empfindung können sich die wichtigsten Abstraktionen knüpfen. Von einer rein subjektivistischen Auffassung der Empfindungen, wie sie P. S. 33 (PZ 73) anzunehmen scheint, kann gerade nach meiner Ansicht keine Rede sein. Ich weiß also nicht, ob der „schwer ganz durchzudenkende Machsche Positivismus" (P.: S. 37 u. PZ 75) zu seiner widerspruchslosen folgerichtigen Durchführung noch des Schlüssels bedarf, den P. S. 35 (PZ 74) zu besitzen scheint; ich werde übrigens für jede Hilfe dankbar sein.

Nun kann ich auch sagen, daß P. S. 34 (PZ 74) meinen „Positivismus" nicht richtig beurteilt, wenn er denselben als Rückschlag der Mißerfolge atomistischer Spekulationen ansieht. Würde das kinetische physikalische Weltbild, welches ich allerdings für hypothetisch halte, ohne es deshalb degradieren zu wollen, auch alle physikalischen Erscheinungen „erklären", so würde ich die Mannigfaltigkeit der Welt hiermit nicht für erschöpft halten, denn für mich sind eben Materie, Zeit und Raum auch noch Probleme, welchen übrigens die Physiker (Lorentz, Einstein, Minkowski) allmählich auch näher rücken. Die Physik ist auch nicht die ganze Welt; die Biologie ist auch da, und gehört wesentlich mit in das Weltbild.

Nur in ihrer physiologischen Abhängigkeit der $ABCDE\ldots$ von $KLMN\ldots$ sind erstere Elemente als Empfindungen zu bezeichnen, in ihrer Abhängigkeit voneinander sind $ABCDE\ldots$ physikalische Merkmale. Die allgemeinste Aufgabe der Naturwissenschaft besteht nun hauptsächlich in der Ermittlung letzterer Abhängigkeit voneinander. Die Empfindungen lassen Erinnerungsspuren (Vorstellungen) der sinnlichen Erlebnisse zurück, ob es sich um Elemente oder mehr oder weniger zusammengesetzte Komplexe von Elementen handelt. Die Nachbildungen der sinnlichen Erlebnisse durch die Erinnerungen (Vorstellungen) sind die ersten Bausteine der Wissenschaft. Indem die Vorstellungen (oder Gedanken) sich den Erlebnissen anpassen, wächst unsere Kenntnis der Umgebung, steigt der praktische und intellektuelle Nutzen dieser Kenntnis. Die Vorstellungen sind der Qualität nach den Empfindungen gegenüber keine neuen Elemente. Vorstellungen sind aber an Erregungen des Zentralorgans gebunden, Empfindungen aber auch an Erregungen des Sinnesorgans. Während man mit einer leuchtend, flackernd und heiß vorgestellten Flamme nichts in der Umgebung verrichten kann, wird eine leuchtend, flackernd, heiß Empfundenes wohl nicht umhin können, eine Flamme zu sein, an der man auch Wasser kochen kann. Empfindungen gehören also der physischen und psychischen Welt zugleich an, Vorstellungen nur der letzteren.

Das Verhältnis meiner Auffassungen zu jenen Plancks ist hiermit hoffentlich genügend geklärt. Es sollen nun noch wenige Bemerkungen folgen, um die Richtung meiner Erkenntnislehre näher zu bezeichnen.

Das bedingungslos Beständige nennen wir Substanz. Ich kann einen Körper sehen, wenn ich ihm den Blick zuwende, ich kann ihn tasten, sobald ich nach demselben greife. Ich kann ihn sehen, ohne ihn zu tasten, und umgekehrt. In der Regel ist aber die Sichtbarkeit mit der Tastbarkeit verbunden. Obgleich also das Hervortreten der Elemente des Komplexes an Bedingungen gebunden ist, so sind uns diese so geläufig, daß wir sie kaum beachten. Wir betrachten den Körper als stets vorhanden, ob er uns augenblicklich in die Sinne fällt oder nicht. Wir sind gewöhnt, den Körper als bedingungslos beständig zu betrachten, obgleich es eine bedingungslose Beständigkeit nicht gibt[1]).

1) E. u. I., 2. Aufl., S. 10.
2) E. u. I., S. 140.

1) A. d. E., S. 1886, S. 154—157, 5. Aufl. 1906, S. 268 u. f.

Der Anblick des Körpers kann sofort den ganzen Komplex in Erinnerung bringen, was von Vorteil sein, aber auch irreführen kann, wenn ich z. B. ein bloßes optisches Bild wahrgenommen habe. Wir haben also allen Grund, ein Ding, einen ganzen Komplex von Elementen, von der Erscheinung, einem Teil des Komplexes zu unterscheiden. Diese Erfahrung aber über die Grenzen der Erfahrung auszudehnen, ein „Ding an sich" anzunehmen, hat keinen verständlichen Sinn.

Wir haben uns gewöhnt, einen Körper als beständig zu betrachten. Indem wir nun einmal dies, einmal ein anderes sinnliches Element weglassen, ohne daß der Rest aufhört den Körper zu repräsentieren, in Erinnerung zu rufen, können wir leicht auf den Gedanken kommen, daß noch immer etwas übrig wäre, wenn wir alle Elemente wegließen. Wir denken an ein außersinnliches Band der Elemente, einen Träger der Eigenschaften, an eine Substanz des Körpers in philosophischem Sinne. Diese Idee findet keine Begründung in den Elementen, die wir *ABCDE* ... genannt haben; sie ist lediglich der dichtenden Phantasie entsprungen.

Was der Physiker unter Substanz oder Menge versteht, ist etwas ganz anderes. Ein Körper hat ein gewisses Gewicht. Teilt man ihn und legt alle Teile nacheinander auf die Wage, so ist die Summe der Gewichte dem ursprünglichen Gewichte gleich. Dasselbe gilt von den Massen des Körpers und seiner Teile, von den Wärmekapazitäten usw. Gleichartige Größen, die unter gewissen Bedingungen stets eine konstante Summe geben, sind physikalische Beständigkeiten, Substanzen, Mengen[1]).

Die beobachtete Abhängigkeit der Elemente *ABCDE* ... voneinander wird in den einfachsten Fällen durch sinnliche Vorstellungen nachgebildet und im Gedächtnis als Baustein einer rudimentären Naturwissenschaft aufbewahrt. Lassen sich nun mehrere oder viele solcher, in gewisser Beziehung übereinstimmender Bausteine zu einem größeren Bestandstück in Form eines Begriffes zusammenfassen, so wird dies von Vorteil sein. Ein solcher Begriff ist nun nichts weiter, als die durch das Wort bezeichnete und erregte Fähigkeit, sich jener Einzelerfahrungen zu erinnern, aus welchen er allmählich entstanden ist. Ein höherer Begriff kann andere Begriffe (als Merkmale) enthalten, doch wird sich auch ein solcher, soll er überhaupt einen naturwissenschaftlichen Sinn haben, auf sinnliche Erfahrungen über die Elemente *ABCDE* ... zurückführen lassen. Dies scheint ja P. zuzugeben, wenn er S. 34 (PZ 73) sagt: „Ein einziger Blick in ein Präzisionslaboratorium zeigt uns die Summe von Erfahrungen und Abstraktionen, welche gerade in einer solchen so einfachen Messung (Wägung) enthalten ist." Ja in der Tat, bei Anwendung auf den konkreten Fall findet ein rapider Abbau der abstraktesten Begriffe bis zu den Elementen statt, aus welchen die Theorie sie aufgebaut hat. Natürlich muß der Begriff die Elemente auch enthalten haben, die man in ihm vorfindet; vielleicht sind dieselben sogar wichtiger, als die durch Dichtung eingefügten Bestandteile.

Anderwärts[1]) habe ich dargelegt und begründet, daß unsere physikalischen Begriffe, so nahe sie den Tatsachen kommen, doch nicht als vollkommener endgültiger Ausdruck dieser angesehen werden dürfen. Von besonderer Wichtigkeit sind die Begriffe, welche Glieder eines Begriffskontinuums sind, die mathematischen Begriffe[2]). „Die Beständigkeit der Verbindung der Reaktionen aber, welche die physikalischen Sätze darlegen, sind die höchste Substanzialität, welche die Forschung bisher enthüllen konnte, beständiger als alles, was man bisher Substanz genannt hat"[3]). Was P.'s Angriffe gegen meine Erkenntnislehre veranlaßt hat und welches Ziel er hierbei verfolgt, habe ich hier nicht zu untersuchen. Andere mögen beurteilen, ober er im Recht war, ob meine Ansichten wirklich in so schreiendem Gegensatz zur gangbaren Physik stehen. P. findet die Stellung, die ich der Denkökonomie gebe, unbescheiden. War es aber nicht auch recht ... mutwillig, auf den ersten unangenehmen oder befremdenden Eindruck hin eine Sache von oben her zu bekämpfen, die er gar nicht kannte, die seiner Denkrichtung und Denkübung gänzlich fern lag? Ich halte es nicht für ein Unglück, wenn die an Tatsachen anknüpfenden Gedanken sich ungleich in verschiedenen Köpfen abspielen, im Gegenteil. Auch Widerspruch nehme ich nicht tragisch, er leuchtet ja oft wie eine Fackel in die fremde und auch in die eigene Gedankenwelt hinein. Aber ein Versuch, den Gegner zu verstehen, sollte doch vorausgehen.

1) W., 2. Aufl. 1900, S. 422 u. f. Daselbst ist schon darauf hingewiesen, daß es dem Mathematiker wenig ausmacht, ob eine Summe konstant gesetzt oder die Erfüllung anderer Gleichungen verlangt wird.

1) E. u. I., S. 141.
2) W., Aufl., S. 421.
3) E. u. I., S. 136, vgl. Note 1, S. 606, Spalte 1 dieser Abhandlung.

(Eingegangen 11. Juni 1910.)

BESPRECHUNGEN.

Herbert Freundlich, Kapillarchemie. Eine Darstellung der Chemie der Kolloide und verwandter Gebiete. gr. 8. VIII u. 591 S. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft. 1909. M. 16,—, gebunden M. 17,50.

Verfasser macht im ersten Teil des vorliegenden Werkes den Versuch, die wichtigsten Zusammenhänge zwischen den Erscheinungen an Grenzflächen einerseits, den stofflichen Eigenschaften der sich berührenden Körper und chemischen Vorgängen andererseits darzustellen. Ein zweiter Teil behandelt die Anwendung der so gewonnenen Erfahrungen auf die Kolloide.

Der erste Teil gliedert sich in mehrere Abschnitte, von denen die ersten vier das Verhalten der Trennungsflächen, der fünfte die kapillarelektrischen Erscheinungen, der sechste die Dicke der Grenzflächenschicht behandelt.

Es wird hier eine Fülle von Tatsachen, die in der physikalischen und physikalisch-chemischen Literatur zerstreut liegen, mitgeteilt und unter möglichst einheitlichem Gesichtspunkt besprochen. Besonders eingehend behandelt Verfasser das Gebiet der Adsorption, auf welchem er selbst erfolgreich tätig war.

Ausgehend von dem bekannten Satz, daß diejenigen Stoffe, welche die Oberflächenspannung erniedrigen, sich in ihr anreichern (Gibbs, J. J. Thomson, Milner), werden die statische und dynamische Oberflächenspannung, die Oberflächenzähigkeit, die Adsorption von Gasen und gelösten Stoffen an festen Adsorptionsmitteln besprochen.

Auch bei festen Stoffen nimmt Freundlich an, daß die Oberflächenspannung bei der Adsorption herabgesetzt wird, da wir sie aber nicht prüfen können, so ist der Wert dieser Hypothese etwas zweifelhaft, wenn auch für sie die Regel spricht.

Eingehend werden die kapillarelektrischen Erscheinungen an Quecksilberelektroden besprochen, und die Beeinflussung der Oberflächenspannung des Quecksilbers durch Salze im Zusammenhang mit der Adsorption der Anionen und Kationen. Verfasser kommt hier zu einem ähnlichen Resultate wie Gouy (C. r. Bd. 146, 622, 1908), (S. 200).

Um die Unterschiede zwischen dem Helmholtzschen und dem von Billitzer gefundenen Nullpunkte des Potentials zu erklären, nimmt Verfasser an, daß zweierlei Doppelschichten existieren: die eine zwischen Metall und Lösung, die andere an der Grenze zwischen der an den Teilchen festhaftenden und der dagegen verschiebbaren Flüssigkeit. Wieweit diese Annahme mit anderen Erscheinungen übereinstimmt, kann man aus den Ausführungen, S. 244—249, entnehmen.

Der zweite Teil betrifft die dispersen Systeme; er enthält neben einer Darstellung der hierhergehörigen Erfahrungen der verschiedensten Forscher die Anwendung der im ersten Teil gewonnenen Resultate auf die Kolloide.

Bei der Charakterisierung der Kolloide kann Verfasser nicht immer den Beifall des Referenten finden. Freundlich übernimmt die Höber-Wo. Ostwaldsche Einteilung in Suspensions- und Emulsionskolloide, kommt aber mit dieser Festlegung des Aggregatzustands mehrfach in Widerspruch[1]). (Besser wäre es gewesen, die vom Verfasser selbst im Anschluß an Perrin vorgeschlagene Einteilung in lyophobe und lyophile Kolloide durchzuführen, weil in diesen Worten keinerlei Voraussetzung über den Aggregatzustand enthalten ist.)

Es macht sich überall die Tendenz bemerkbar, die „Suspensionskolloide", zu denen er die kolloiden Metalle, Sulfide und einige Oxyde rechnet (z. B. Eisenoxyd), den groben Suspensionen, die Emulsionskolloide (wie Eiweiß, Gelatine usw.) den kristalloiden Lösungen anzugliedern.

Zur Begründung vergleicht Freundlich, wie üblich, die Suspensionskolloide mit solchen Suspensionen, die ihnen wegen ihrer feinen Zerteilung und der elektrischen Ladung der Einzelteilchen nahestehen, während das sehr abweichende Verhalten echter grober Suspensionen unberücksichtigt bleibt.

Wenig erfreulich ist auch, daß Freundlich an Stelle des von Graham bereits geprägten Ausdrucks „peptisieren" den Ausdruck „suspendieren" verwendet. Dadurch wird die durch Neuerungen ohnehin schon sehr gesteigerte Sprachverwirrung neuerdings gefördert.

Unrichtig ist die Angabe über die Herstellung eines Hydrosols vom Cassiusschen Purpur, S. 558: „Reduktion einer $AuCl_3$-Lösung mit $SnCl_2$; das abgeschiedene Reaktionsprodukt wird in Wasser suspendiert". — Auf diesem Wege erhält man nur eine grobe Suspension der Flocken, keine kolloidale Lösung des Purpurs. Um dieselbe zu erhalten, muß man etwas Alkali zusetzen, wodurch der Purpur peptisiert wird. Die Flocken lösen sich dann zu einer weitgehend homogenen Flüssigkeit, die bei sorgfältiger Bereitung im Ultramikroskop nur eine schwache Spur des Lichtkegels erkennen läßt. Nicht nur im Aussehen, auch im ganzen Verhalten ist ein durchgreifender Unterschied zwischen der Suspension und der kolloidalen Lösung des Purpurs zu erkennen, die nicht nur in optischer, sondern auch in chemischer Hinsicht der Lösung eines hochmolekularen Farbstoffs an die Seite zu stellen ist. Die Lösung des Cassiusschen Purpurs besitzt im Gegensatz zur absetzenden Suspension Diffusionsvermögen und ihr Verhalten bei der Elektrolyse oder bei Elektrolytzusätzen gleicht weitgehend dem von Benzopurpurin- oder Kongorotlösungen.

Wenn Referent auch in manchen anderen Punkten dem Verfasser nicht ganz beistimmen kann, so muß doch auch die Darstellung im zweiten Teil im allgemeinen als eine sehr gute bezeichnet werden. Freundlich versteht es meisterhaft, die kompliziertesten Dinge anschaulich darzustellen. Einige Kapitel sind ganz vorzüglich, so die Charakterisierung der „Emulsionskolloide" an einzelnen Typen, die der Gele von Kieselsäure und Gelatine. Auch die elektrischen Eigenschaften der Kolloide sind überall sehr gut charakterisiert. Daß der Verfasser bemüht war, die Wahrheit zu ergründen, und daß er nicht nur durch eigene Forschung, sondern auch durch vorliegendes Werk die Kolloidchemie beträchtlich gefördert hat, muß durchaus anerkannt werden, selbst wenn im einzelnen mancherlei auszusetzen ist. R. Zsigmondy.

1) Vergleiche S. 365 oben, wo als Beispiel für das Verhalten grober Suspensionen eine Emulsion herangezogen wird, die sehr kleine Schwefeltröpfchen enthält. — Mehrfach ist zum Ausdruck gebracht, daß man die Teilchen der Suspensionskolloide als zähflüssig (S. 320, Mitte), die der Emulsionskolloide als fest ansehen könnte. [S. 390, Zeile 7—6 v. unten: „(oder fester?)", ferner S. 455, Zeile 3—1 v. unten.]

Le Comte de Baillehache, Unités Électriques. Paris, H. Dunod et E. Pinat, Éditeurs. 1909.

Das vorliegende Buch beabsichtigt eine Darstellung der physikalischen Maßsysteme zu geben, mit dem praktischen Zweck, dem Ingenieur ein Nachschlagewerk zu bieten, in dem er sich über die Einheiten (absolute wie praktische) sowie über die Beziehungen der verschiedenen Maßsysteme untereinander orientieren kann. Verf. betont mit Recht, daß eine gründliche Kenntnis dieses Gebietes nicht nur erforderlich ist, um Rechenfehler zu vermeiden, sondern auch dazu beiträgt, den Einblick in die Theorie zu vertiefen.

Ich habe von der Lektüre den Eindruck empfangen, daß das Buch seinen Zweck wohl erfüllen kann; die Darstellung ist klar und anspruchslos.

Cl. Schaefer.

W. Nernst, Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik. 6. Auflage. Lex. 8. XVI u. 794 S. mit 50 Abbildungen. Stuttgart, F. Enke. 1909. M. 20.—, gebunden M. 21.40

Nernsts Theoretische Chemie hat einer Generation von Chemikern entscheidende Anregungen gegeben. Solche Wirkung verdankt das Werk wohl in erster Linie dem ausgesprochenen Sinn für das Wesentliche, mit welchem der Verfasser seinen vielumfassenden Stoff disponiert und im einzelnen ausgeführt hat. Für die Reihe der Auflagen hat das ursprüngliche Gerüst sich als geeignet erwiesen, die neuen Erscheinungen und Erkenntnisse aufzunehmen. So kommt es, daß das Werk von der Flut des herandrängenden Stoffes in der physikalischen Chemie nicht selbst ins Ungemessene aufgetrieben wurde: der bedrückenden Zahl von etwa sechzig Bänden der Zeitschrift für physikalische Chemie, welche seit der ersten Auflage von Nernsts Theoretischer Chemie erschienen sind, konnte mit einem Anwachsen des Buches um kaum hundert Seiten standgehalten werden.

Besonders hervorgehoben aus der Neuausgabe seien die Ausführungen, welche das vom Verfasser neu aufgestellte Wärmetheorem und die daran anknüpfenden Experimentalarbeiten zum Gegenstande haben.

A. Coehn.

Chr. Ries, Das Licht in seinen elektrischen und magnetischen Wirkungen. Versuchsergebnisse, Theorie und Literatur. (Wissen und Können. 11. Band.) gr. 8. VIII u. 262 S. Leipzig, J. A. Barth. 1909. Gebunden M. 5.—

Dieser XI. Band der von Professor Weinstein herausgegebenen Sammlung „Wissen und Können" ist ein sehr nützliches Buch, in dem mit großer Sorgfalt und vielem Fleiß die einschlägige Literatur zusammengetragen ist.

Die einzelnen Kapitel sind:

I. Die Wirkung des Lichtes auf selbständige Entladungen (Hertzeffekt).
II. Die lichtelektrische Zerstreuung (Hallwachseffekt).
III. Die lichtelektrische Erscheinung an Metallen in Elektrolyten (Becquereleffekt).
IV. Wirkung des Lichtes auf die elektrische Leitfähigkeit von Körpern und Erregung einer elektromagnetischen Kraft.
V. Die magnetischen Wirkungen des Lichtes.

Die Darstellung ist mehr historisch referierend, als eine übersichtliche Verarbeitung nach einheitlichen Gesichtspunkten, die ja allerdings wohl erst zum Teil möglich ist. — Mag das dem Charakter der Sammlung nicht völlig gemäß sein, so ist das andererseits um so wertvoller für denjenigen, der sich hier eingehend orientieren will. Dazu sind vor allem die am Schluß eines jeden Kapitels gegebenen vollständigen Literaturnachweise dienlich.

Das Buch ist jedem, der auf diesem Gebiete arbeitet, als Nachschlagewerk durchaus zu empfehlen.

F. Krüger.

Personalien.

(Die Herausgeber bitten die Herren Fachgenossen, der Redaktion von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Aachen Dr. Walter Steubing für Physik, an der Universität Greifswald Dr. Fritz Eisenlohr für Chemie.

Ernannt: Der Privatdozent Dr. Clemens Schaefer zum Abteilungsvorsteher am Physikalischen Institut der Universität Breslau, die Physiker Dr. Maximilian Paetzold und Dr. Alfred Brümmer zu Kaiserlichen Regierungsräten und Mitgliedern des Patentamts zu Berlin, der Dozent an der Technischen Hochschule Berlin Dr. Ernst Steinitz zum etatsmäßigen Professor für reine Mathematik an der Technischen Hochschule Breslau, der Privatdozent Dr. L. Gaberel zum a. o. Professor der Mathematik an der Universität Würzburg, der Privatdozent an der Technischen Hochschule Aachen Professor Dr. Rudolf Ruer zum etatsmäßigen Professor für Physikalische Chemie und Eisenhüttenkunde daselbst, der Privatdozent an der Universität Heidelberg Dr. Erich Ebler zum a. o. Professor der Mathematik ebenda.

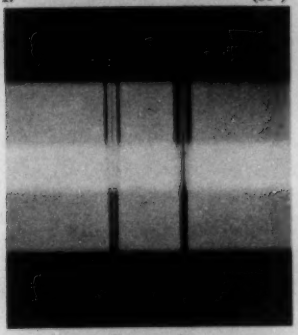
Verliehen: Dem Mitglied der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt und Herausgeber der Zeitschrift für Instrumentenkunde Professor Dr. Stephan Lindeck der Charakter als Geheimer Regierungsrat, dem a. o. Professor für Agrikulturchemie an der Universität Jena Dr. Heinrich Immendorff der Charakter als Hofrat, dem Direktor des Chemischen Instituts an der Tierärztlichen Hochschule Dresden Professor Dr. Johann Wilhelm Hermann Kunz-Krause der Titel Obermedizinalrat, dem ersten Chemiker an der Untersuchungsanstalt für Nahrungsmittel beim Hygienischen Institut der Universität Leipzig Dr. Friedrich A. Härtel der Charakter als Professor.

Auszeichnungen: Aus Anlaß der Feier des 450jährigen Bestehens der Universität Basel wurden das Ehrendoktorat verliehen: Dr. jur. dem ord. Professor der mathematischen Physik und derzeitigen Rektor Dr. Karl von der Mühll, Dr. phil. dem Privatgelehrten Friedr. Klingelfuß aus Basel für seine wissenschaftlichen Untersuchungen auf dem Gebiete der Elektrizität.

Gestorben: Der ord. Honorarprofessor der Mathematik an der Universität Freiburg i. B. Geh. Reg.-Rat Dr. Julius Weingarten, der Besitzer einer Privatsternwarte in Jena Dr. Wilhelm Winkler, der emeritierte Professor der Physik an der Universität von Pennsylvania Dr. G. F. Barker, der Professor der Chemie am Bowdoin College zu Brunswick, Maine Dr. Franklin Clement Robinson.

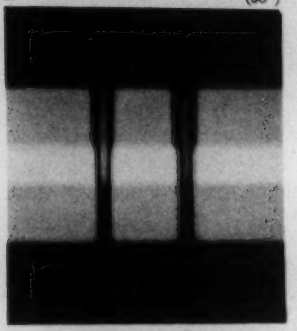
Für die Redaktion verantwortlich Professor Dr. Friedrich Krüger in Danzig-Langfuhr. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig.

1. (90°)



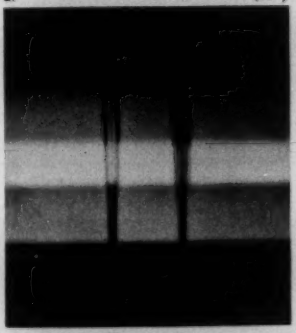
D_1 D_2

8. (90°)



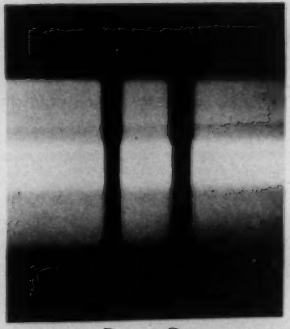
D_1 D_2

2. (90°)



D_1 D_2

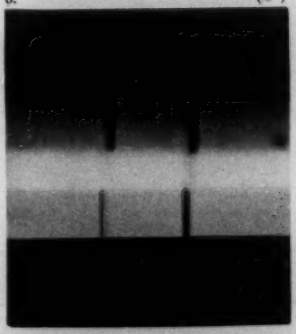
4. (90°)



D_1 D_2

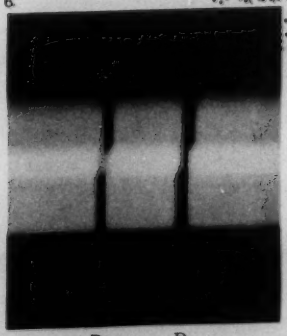
OBERLIN COLLEGE LIBRARY

5. (0°)



D_1 D_2

6.



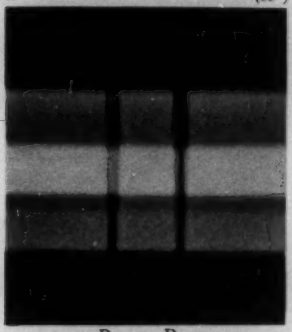
D_1 D_2

P. Zeeman u. B. Winawer.
Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien.

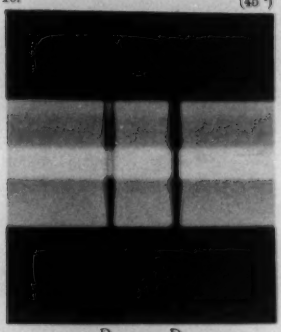
Verlag von S. HIRZEL in Leipzig.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

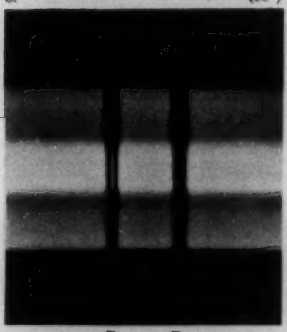
7. (60°)



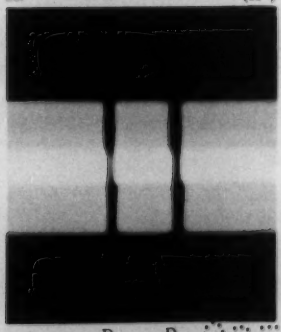
10. (45°)



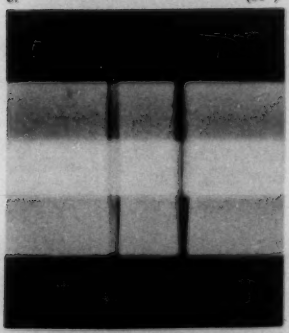
8. (60°)



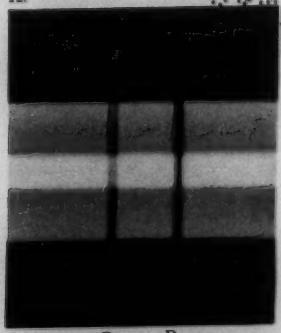
11. (45°)



9. (60°)



12. (45°)

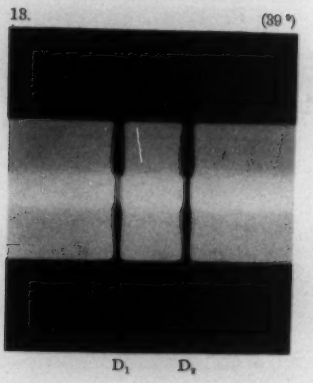


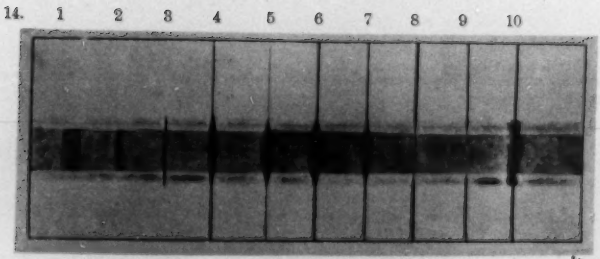
OBERLIN COLLEGE LIBRARY

P. Zeeman u. B. Winawer.
Die magnetische Aufspaltung von Absorptionslinien.

Verlag von S. HIRZEL in Leipzig.

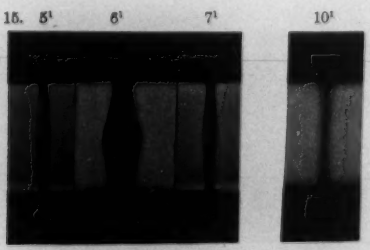
OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY





Typen von Sonnenfleckenlinien. (Mitchell).
5. 6. Verbreiterte Linien mit hell gebliebener Mitte.
7. Verbreiterte und schwächer gewordene Linie. 10. Geflügelte Linie.

OBERLIN COLLEGE LIBRARY



5′, 6′, 7′. Typen magnetischer Auflösung in ungleichförmigen Feldern.
10′. Superposition magnetischer Komponenten.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

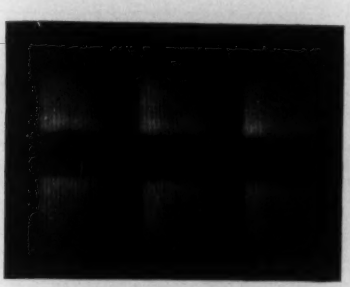


Fig. 6. Sekundliche Entladungszahl = 9120.

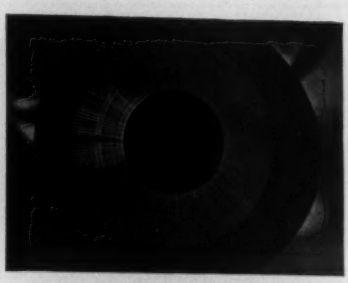


Fig. 7. Funkenzahl = Tonhöhe = 5575.

Fig. 10.

Fig. 11. Periodenzahl des Tones = 860 [illegible]

...BRARY...IN
COLLEGE
...Y

Fig. 12. Periodenzahl = 470.

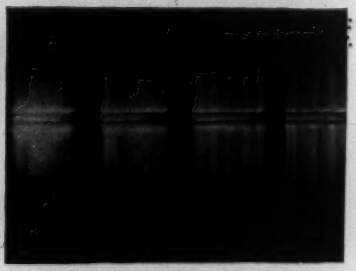


Fig. 13. Periodenzahl = 713.